



# Influence de l'irradiation et de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium

Romain Verlet

## ► To cite this version:

Romain Verlet. Influence de l'irradiation et de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015. Français. NNT : 2015EMSE0806 . tel-01310529

**HAL Id: tel-01310529**

**<https://theses.hal.science/tel-01310529>**

Submitted on 2 May 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



NNT : 2015 EMSE 0806

## THÈSE

présentée par

**Romain VERLET**

pour obtenir le grade de  
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et génie des matériaux

### **Influence de l'irradiation et de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium**

soutenue à Gif-sur-Yvette, le 03 décembre 2015

#### Membres du jury

Présidente :	Nathalie MONCOFFRE	Directeur de recherche, IPNL IN2P3, Villeurbanne
Rapporteurs :	Yves WOUTERS	Professeur, SIMaP, Grenoble
	Jérôme FAVERGEON	Professeur, UTC, Compiègne
Examinatrice :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSMSE, Saint Etienne
Directeur de thèse :	Krzysztof WOLSKI	Directeur de recherche, ENSMSE, Saint Etienne
Encadrants de thèse :	Marc TUPIN	Ingénieur chercheur, CEA Saclay
	Gerard BALDACCHINO	Ingénieur chercheur, CEA Saclay
Invité :	Damien KACZOROWSKI	Ingénieur chercheur, Areva NP, Lyon



## Remerciement

*Trois années sont passées... que de rencontres... de travail... de bon temps. J'aimerais profiter de ces lignes pour remercier ceux sans qui ce travail aurait été bien différent voire inexistant.*

*Tout d'abord, je ne peux que commencer par Marc Tupin, qui m'a fait confiance pendant ces trois années et à qui je dois beaucoup. Je lui exprime ma plus grande gratitude pour m'avoir fait partager ses connaissances et son expérience à travers des échanges scientifiques enrichissants. Merci de m'avoir toujours soutenu et merci de m'avoir toujours poussé vers une plus grande rigueur scientifique. Je pense que cela a grandement amélioré mes qualités à la fois personnelles et professionnelles.*

*Ensuite, je tiens à remercier Gérard Baldacchino pour les longs moments passés dans le laboratoire de radiolyse et les longues soirées d'échange et d'expérimentation que nous avons eue dans la bonne ambiance.*

*Un grand merci également à Krzysztof Wolski pour avoir dirigé la thèse. Merci pour les discussions et tes remarques tout au long de ces trois années, elles ont grandement participé à la qualité des études.*

*Pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger mes travaux de thèse, je tiens aussi à adresser mes remerciements aux membres du jury dont font partie Nathalie Moncoffre pour avoir présidé le jury de thèse, Yves Wouters et Jérôme Favergeon pour avoir lu le manuscrit et pour vos remarques et pour finir, Michèle Pijolat et Damien Kaczorowski pour le sens critique dont ils ont fait part lors de la soutenance.*

*Ensuite, j'aimerais personnellement remercier ceux avec qui j'ai directement travaillé : François Jomard, pour ces longues journées de manips SIMS ; Michael Jublot, pour les longues discussions sur mes résultats et les bons conseils dont il m'a fait part ; Kimberly Colas, pour la traduction de ce que disait Zhonghou à Chicago et pour les soirées jeux au CEA ; Pierre Billaud pour m'avoir montré comment utiliser et réparer les autoclaves ; A Lionel Séjournée et Sandrine Miro pour les analyses Raman et les discussions qui représentent une grande partie de mes travaux ; Puis, à Vincent Barnier pour les mesures XPS à Saint Etienne ; À Dominique Gosset pour les analyses DRX ; à Yves Serruys et Cyril Bachelet pour les irradiations sur les plateformes JANNUS Saclay et Orsay ainsi que Brunot Boizot pour les irradiations électroniques au LSI.*

*Ensuite, je tiens à remercier ceux avec qui je travaillais un peu moins... Charles Pasgrimaud, Justin Pageot, Coraline Hossepied, Tristan Jezequel et Vincent Macdonald avec qui j'ai passé énormément de bon temps.*

*Sans oublier Elodie Remy, Caroline Bisor, Diana Nabhan, Justine Moussaoui, Guillaume Verwaerde, Nicolas Alain et Catherine Allenou que j'ai côtoyés pendant ces trois années.*

*Et je finis ces remerciements avec le chef de service Christophe Poussard et le chef du LM2E Pierre Gavoille pour leur accueil au sein du SEMI.*



# SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1 : Revue bibliographique .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Contexte industriel.....</b>	<b>10</b>
1.1.1 Généralités sur les réacteurs à eau pressurisée .....	10
1.1.2 Choix des matériaux de gainage .....	12
1.1.3 Problématique industrielle : .....	12
<b>1.2 Matériaux de l'étude.....</b>	<b>13</b>
1.2.1 Cristallographie du zirconium : .....	13
1.2.2 Le Zircaloy-4 .....	14
1.2.3 L'alliage Zr-1Nb (M5®) .....	15
<b>1.3 Oxydation des alliages de zirconium hors réacteur .....</b>	<b>16</b>
1.3.1 Phases cristallographiques de la zircone .....	16
1.3.2 Sens de croissance de l'oxyde.....	16
1.3.3 Cinétique générale d'oxydation.....	17
1.3.4 Microstructure de la zircone en cours de croissance .....	18
1.3.5 Mécanisme d'oxydation en pré-transition .....	19
1.3.6 Lois cinétiques .....	20
1.3.7 Effet des éléments d'addition.....	22
1.3.8 Diffusion de l'oxygène dans la zircone.....	23
<b>1.4 L'hydruration .....</b>	<b>24</b>
1.4.1 Rappel sur la solubilité de l'hydrogène et des hydrures dans les alliages .....	24
1.4.2 Prise d'hydrogène dans le zircaloy-4 et le M5® hors réacteur .....	25
1.4.3 L'hydruration en réacteur.....	26
1.4.4 Effet des hydrures sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 .....	27
<b>1.5 Effet de l'irradiation .....</b>	<b>28</b>
1.5.1 Impact de l'irradiation sur la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4. ....	28
1.5.2 Généralités sur l'irradiation .....	29
1.5.3 Intérêt des ions et des rayonnements faiblement activants .....	31
1.5.4 Grandeurs physiques de l'endommagement.....	32
1.5.5 Effets de l'irradiation de la matrice métallique .....	32
1.5.6 Effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse d'oxydation .....	36
1.5.7 Effet de l'irradiation de l'oxyde .....	37
1.5.8 Effet de l'irradiation avec des ions de la couche d'oxyde formée sur les alliages de zirconium sur la vitesse d'oxydation .....	42
<b>1.6 La radiolyse de l'eau.....</b>	<b>47</b>
1.6.1 Phénomène de radiolyse de l'eau .....	47
1.6.2 L'effet de la température.....	52
1.6.3 La radiolyse dans les REPs.....	53
1.6.4 Recombinaison des espèces radiolytiques .....	54
1.6.5 Effet de la radiolyse sur la corrosion.....	55
<b>1.7 Bilan et objectifs .....</b>	<b>56</b>
<b>Chapitre 2 : Matériaux, essais de corrosion et expériences d'irradiation .....</b>	<b>58</b>
<b>2.1 Matériaux .....</b>	<b>59</b>
<b>2.2 Moyens et essais de corrosion .....</b>	<b>59</b>
2.2.1 Essais en autoclave statique .....	59
2.2.2 Essais et principe des expositions isotopiques .....	60
2.2.3 Cellule de radiolyse.....	61
<b>2.3 Simulations et moyens d'irradiation .....</b>	<b>62</b>

2.3.1	Calcul des dommages ioniques - Code TRIM (Logiciel SRIM) .....	62
2.3.2	Calcul des dommages électroniques - Code Penelope (irradiations électroniques) .....	63
2.3.3	Plateformes JANNUS.....	63
2.3.4	Irradiations aux électrons (SIRIUS) .....	64
2.3.5	Accélérateur ALIENOR pour la radiolyse.....	64
<b>2.4</b>	<b>Effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium.....</b>	<b>65</b>
2.4.1	Démarche expérimentale .....	65
2.4.2	Plan des expériences .....	66
<b>2.5</b>	<b>Effet de l'irradiation de l'oxyde sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium.....</b>	<b>68</b>
2.5.1	Démarche expérimentale .....	68
2.5.2	Plan des expériences .....	69
<b>2.6</b>	<b>Effet de la radiolyse de l'eau sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium.....</b>	<b>72</b>
2.6.1	Démarche expérimentale .....	72
2.6.2	Plan des expériences .....	72
<b>2.7</b>	<b>Moyens d'analyses .....</b>	<b>73</b>
2.7.1	SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) .....	73
2.7.2	Micro-spectroscopie Raman .....	75
2.7.3	MET (Microscopie Electronique en Transmission).....	78
2.7.4	DRX (Diffraction des Rayons X) .....	79
2.7.5	XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) .....	82
2.7.6	Mesures électrochimiques.....	83
2.7.7	Mesures ICP-AES (Inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy) .....	84
<b>2.8</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>85</b>
<b>Chapitre 3 : Influence de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium .....</b>		<b>86</b>
<b>3.1</b>	<b>Alliage Zircaloy-4.....</b>	<b>87</b>
3.1.1	Effet des boucles de dislocation sur la vitesse.....	87
3.1.2	Effet de l'amorphisation des précipités intermétalliques.....	92
3.1.3	Accroissement de la concentration en fer dans la matrice métallique .....	95
3.1.4	Bilan sur l'alliage Zy4 avec la matrice métallique irradiée.....	97
<b>3.2</b>	<b>Alliage M5® .....</b>	<b>98</b>
3.2.1	Effet du dommage et de la précipitation d'aiguilles de $\beta$ -Nb.....	98
3.2.2	Effet du dommage balistique et de l'amorphisation des phases de Laves .....	104
3.2.3	Bilan .....	105
<b>3.3</b>	<b>Micro-diffraction synchrotron des rayons X.....</b>	<b>106</b>
3.3.1	Couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 .....	106
3.3.2	Couche d'oxyde formée sur l'alliage M5® .....	109
3.3.3	Bilan .....	112
<b>3.4</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>112</b>
3.4.1	Effet de l'amorphisation des phases de Laves .....	112
3.4.2	Effet de l'accroissement de la concentration en fer de la matrice métallique .....	112
3.4.3	Effet du dommage balistique.....	113
<b>3.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>116</b>
<b>Chapitre 4 : Influence de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium .....</b>		<b>118</b>
<b>4.1</b>	<b>Analyse des couches d'oxyde irradiées par spectroscopie Raman .....</b>	<b>119</b>
4.1.1	Analyse générale.....	119
4.1.2	Suivi in situ des effets d'irradiation par spectroscopie Raman.....	123
4.1.3	Bilan .....	127

<b>4.2</b>	<b>Influence de l'irradiation de l'oxyde sur la corrosion de l'alliage Zircaloy-4 .....</b>	<b>127</b>
4.2.1	Influence du type d'endommagement sur l'oxydation .....	127
4.2.2	Influence de la localisation de l'endommagement sur l'oxydation .....	129
4.2.3	Mécanisme d'oxydation de l'alliage Zy4 avec la couche d'oxyde irradiée .....	132
4.2.4	Recombinaison des défauts lors de l'irradiation .....	133
4.2.5	Effet à long terme des défauts d'irradiation dans la couche d'oxyde .....	134
4.2.6	Caractérisations fines des couches d'oxyde .....	140
4.2.7	Effet de l'irradiation de l'oxyde sur la vitesse d'hydruration.....	143
4.2.8	Couplage de l'effet de l'hydruration et de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 .....	145
4.2.9	Bilan et modélisation .....	146
<b>4.3</b>	<b>Alliage M5° .....</b>	<b>152</b>
4.3.1	Influence du type d'endommagement sur l'oxydation de l'alliage M5° .....	152
4.3.2	Influence du niveau d'endommagement de la couche sur l'oxydation de l'alliage M5° .....	154
4.3.3	Mécanisme d'oxydation de l'alliage M5° avec la couche d'oxyde irradiée .....	155
4.3.4	Recombinaison des défauts lors de l'irradiation .....	157
4.3.5	Effet à long terme des défauts d'irradiation dans la couche d'oxyde sur l'oxydation de l'alliage M5° .....	158
4.3.6	Caractérisations fines des couches d'oxyde .....	162
4.3.7	Effet de l'irradiation de l'oxyde sur la vitesse d'hydruration de l'alliage M5° .....	167
4.3.8	Bilan et discussion.....	169
<b>4.4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>172</b>
<b><i>Chapitre 5 : Influence de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium .....</i></b>		<b>174</b>
<b>5.1</b>	<b>Influence de la radiolyse sur la corrosion de l'alliage Zircaloy-4.....</b>	<b>175</b>
5.1.1	Mesures électrochimiques in-situ.....	176
5.1.2	Analyses SIMS .....	179
<b>5.2</b>	<b>Influence de la radiolyse sur la corrosion de l'alliage M5° .....</b>	<b>180</b>
5.2.1	Mesures électrochimiques in-situ.....	180
5.2.2	Analyses SIMS .....	183
5.2.3	Bilan .....	183
<b>5.3</b>	<b>Analyses par ICP optiques.....</b>	<b>184</b>
<b>5.4</b>	<b>Bilan et analyse qualitative des phénomènes .....</b>	<b>184</b>
5.4.1	Mesures électrochimiques.....	184
5.4.2	Vitesse d'oxydation.....	185
5.4.3	Hydruration de l'alliage Zy4.....	186
5.4.4	Dissolution de la couche d'oxyde .....	188
<b>5.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>188</b>
<b><i>Conclusion générale .....</i></b>		<b>189</b>
<b><i>Bibliographie.....</i></b>		<b>194</b>
<b><i>Annexes .....</i></b>		<b>203</b>

# Introduction

Le combustible nucléaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP), sous forme de pastilles d'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  (ou  $\text{MO}_x$ ), est confiné dans un gainage en alliage de zirconium. Ce gainage est très important car il représente la première barrière de confinement contre la dissémination des produits de fission générés par la réaction de fission nucléaire vers le milieu extérieur. La seconde barrière est représentée par la cuve du cœur du réacteur et la troisième, le bâtiment du réacteur.

La température et la pression de l'eau du cœur sont respectivement d'environ 320 °C et 155 bars. La corrosion par le milieu primaire des alliages de zirconium, en particulier l'alliage Zircaloy-4, est un des facteurs limitant le temps de séjour en réacteur des crayons combustibles (pastilles  $\text{UO}_2$  + gainage). Afin de permettre aux exploitants de centrales d'optimiser la gestion des cœurs et de prolonger la durée de vie des crayons combustibles en réacteur, de nouveaux alliages à base de zirconium-niobium ( $\text{M5}^{\text{®}}$ ) ont été développés depuis les années 90 en France. Or, les mécanismes de corrosion de ces alliages ne sont en l'état pas complètement élucidés du fait notamment de la complexité de ces matériaux, de l'environnement de corrosion et de la présence de l'irradiation venant du combustible nucléaire. En particulier, en dépit d'avancées significatives en termes de compréhension de l'influence de l'irradiation de l'oxyde sur les mécanismes de corrosion, les effets cinétiques de l'irradiation sont quantitativement méconnus.

De ce fait, cette thèse porte spécifiquement sur l'effet de la radiolyse et des défauts induits par l'irradiation aux ions dans la matrice métallique et dans la couche d'oxyde sur la vitesse de corrosion des alliages Zircaloy-4 et  $\text{M5}^{\text{®}}$ . L'objectif est de déconvoluer la part de l'influence des dommages d'irradiation subis par la matrice métallique sur la vitesse d'oxydation, de celle relative aux défauts créés dans l'oxyde et de celle liée à la radiolyse de l'eau du milieu primaire.

L'état de l'art sur le comportement en corrosion hors et sous irradiation des matériaux étudiés sera présenté dans un premier temps. Un bilan des connaissances actuelles des défauts et modifications induites par une irradiation de la gaine (matrice métallique et oxyde) et du milieu primaire sera accompagné d'une revue des effets de l'irradiation et de la radiolyse de l'eau sur la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium. Cette première partie aura *in fine* pour objectif de poser la problématique industrielle et les enjeux de cette thèse.

Dans un second temps, après avoir indiqué la démarche expérimentale et les moyens de caractérisation associés, seront exposées les expérimentations d'irradiation réalisées sur les différentes composantes du système réactionnel : la matrice métallique, la couche d'oxyde et le milieu primaire.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'irradiation aux ions de la matrice métallique sur la corrosion des alliages de zirconium. L'objectif principal de cette étude est de découpler l'influence du dommage balistique (dommage nucléaire) de celui des modifications cristallographiques et chimiques induites par l'irradiation du métal. Tout d'abord seront présentées les observations MET de la matrice métallique des deux alliages étudiés à l'état « référence » et « irradié » suivant différentes conditions. Ensuite, le comportement en corrosion de ces matériaux sera étudié au travers de suivis cinétiques par prise de masse ou par le biais des profils SIMS de diffusion de l'oxygène 18 obtenus après expositions isotopiques. De plus, après corrosion dans des conditions représentatives de celles des REPs, seront comparés les états microstructuraux des couches d'oxyde formées sur matériaux « référence » et « irradié ». Une analyse des effets potentiels de l'endommagement par l'irradiation de la matrice métallique dans les réacteurs nucléaires commerciaux sur la corrosion du gainage combustible sera proposée à la fin de ce chapitre.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude approfondie de l'effet de l'irradiation aux ions de la couche d'oxyde sur la corrosion des alliages Zy4 et  $\text{M5}^{\text{®}}$ . Tout d'abord, une technique de caractérisation des défauts induits par irradiation sera présentée, en précisant plus

spécifiquement quel type de défauts d'irradiation cette technique permet de détecter. Nous nous attarderons ensuite à dissocier l'effet des défauts induits par interactions électroniques de celui issu du dommage balistique dans la couche sur la vitesse d'oxydation du Zy4 et du M5®. Puis, la stabilité des défauts en conditions REP sera étudiée avec la technique précédente en lien avec la persistance de l'effet cinétique de ces défauts sur l'oxydation. De même que précédemment, des conclusions et interprétations seront proposées quant à l'influence de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse de corrosion du gainage du combustible dans les réacteurs nucléaires.

Le cinquième et dernier chapitre traitera de l'effet de la radiolyse de l'eau du milieu primaire sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des deux alliages étudiés. Cette partie comportera des résultats de mesures d'impédance électrochimique et des profils SIMS de diffusion dans les couches en cours de croissance en conditions de radiolyse. Elle sera suivie d'une discussion sur les effets observés dans ces conditions expérimentales.

Pour finir, l'ensemble des résultats sera rassemblé et transposé aux effets d'irradiation présents dans le cœur des réacteurs nucléaires commerciaux. Des pistes d'interprétation du comportement en réacteur des matériaux de gainage et des perspectives futures seront *in fine* proposées.

# **Chapitre 1 : Revue bibliographique**

## 1.1 Contexte industriel

### 1.1.1 Généralités sur les réacteurs à eau pressurisée

Dans le cœur des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), le crayon combustible est le siège de la réaction de fission nucléaire. Cette réaction génère des neutrons et des produits de fissions qui, en décélérant dans la matière vont générer de l'énergie thermique. Un REP possède trois circuits fluidiques (Figure 1.1). L'eau du circuit primaire a pour rôle de refroidir le cœur, de ralentir les neutrons (modérateur), de transporter l'énergie thermique vers un générateur de vapeur (caloporteur) et de la transférer à l'eau du circuit secondaire. Cette dernière est alors vaporisée dans cet échangeur, la vapeur produite se détend vers les parties plus froides du circuit secondaire et fait ainsi tourner une série de turbines générant par la suite de l'électricité. Un dernier circuit, relié à un aéroréfrigérant ou une rivière, a pour fonction de condenser la vapeur du circuit secondaire.

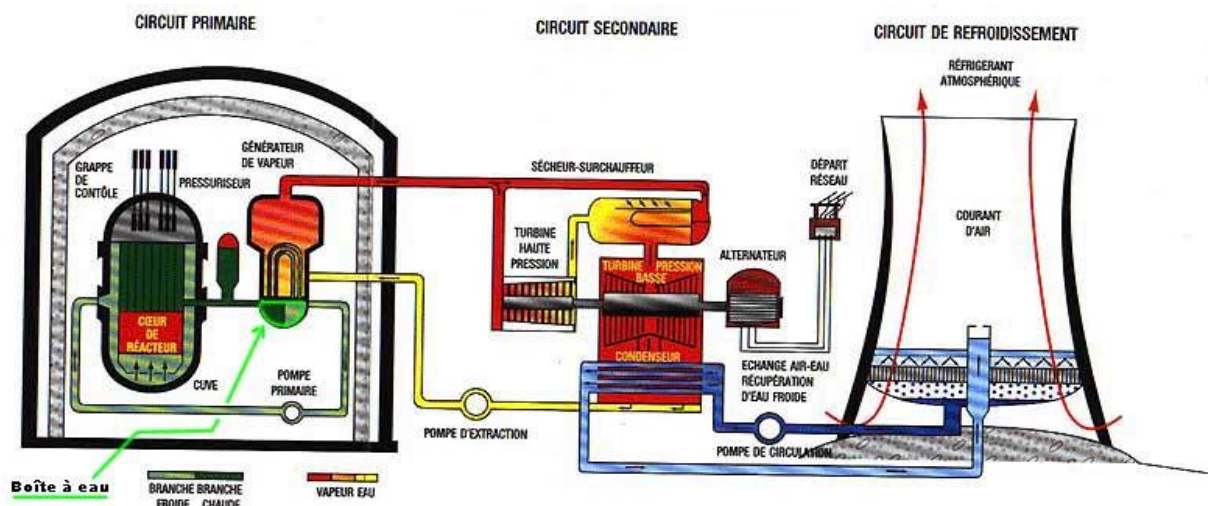


Figure 1.1 : Schéma d'un REP et de ses différents circuits.

Dans une centrale de 1300 MW, un cœur comporte 193 assemblages de 264 crayons combustibles. A ce jour, un crayon combustible est composé d'une gaine en alliage de zirconium d'une épaisseur de 600  $\mu\text{m}$  environ, entourant des pastilles d'oxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) ou d'un mélange oxyde d'uranium/oxyde de plutonium ( $\text{MO}_x$ ) (Figure 1.2). Chaque crayon a une hauteur de 4 m et un diamètre de 9,5 mm.

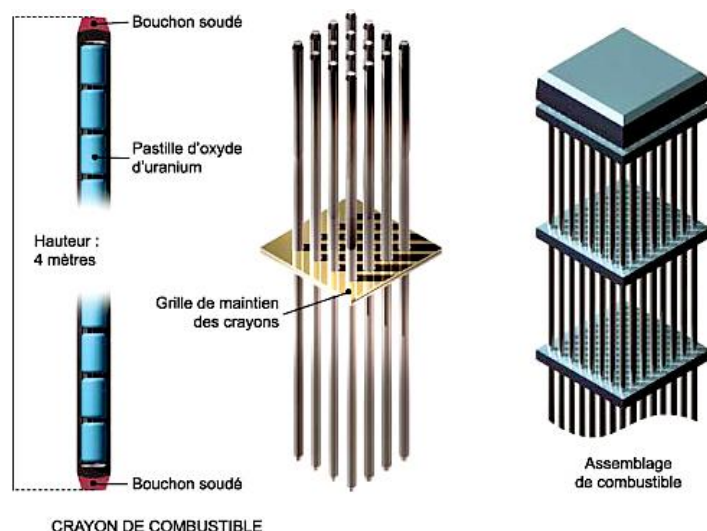


Figure 1.2 : Schéma d'un crayon combustible et d'un assemblage.

Ces assemblages sont immergés dans une cuve contenant de l'eau liquide pressurisée à 155 bars et à une température de 300-330°C (circuit primaire). Cette eau contient entre 2 et 1000 ppm massique de bore sous forme d'acide borique ( $H_3BO_4$ ), un absorbant neutronique qui permet de contrôler la réaction de fission nucléaire. Pour compenser les effets de l'acide borique sur le pH de l'eau, 2 ppm de lithium sont ajoutés sous forme de lithine ( $LiOH$ ) pour le neutraliser. Le pH final est de l'ordre de 7,2 à 300-330 °C (légèrement basique). De plus, l'irradiation provoque la radiolyse de l'eau et notamment la formation d'espèces radiolytiques corrosives comme les radicaux  $\cdot OH$  et l'eau oxygénée  $H_2O_2$ . Une façon de réduire la décomposition de l'eau et ses inconvénients est d'introduire entre 25 et 50  $cm^3/kg$  d'hydrogène moléculaire  $H_2$  dans le milieu.

La face externe des tubes de gainage est donc exposée au milieu primaire, un environnement oxydant ainsi que des conditions élevées de température et de pression. Les gaines et le milieu sont également soumis à une irradiation neutronique et des rayonnements ionisants permanents. Le matériau s'oxyde dans ces conditions et de surcroît, une partie de l'hydrogène impliquée dans cette réaction d'oxydation pénètre dans le matériau et précipite dans le métal sous forme d'hydrures fragilisants (Figure 1.3). Ces deux processus de corrosion induisent une dégradation des propriétés mécaniques de la gaine. La gaine étant la première barrière de confinement, l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN) fixe comme critère de sureté une épaisseur d'oxyde maximale de 100  $\mu m$  environ et une concentration d'hydrogène limitée à 600 ppm massique.

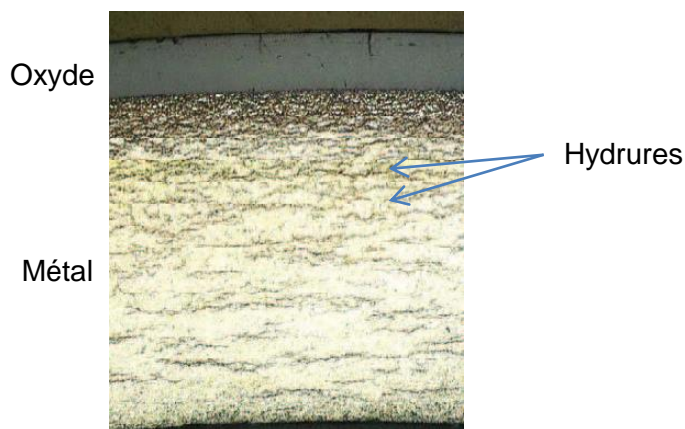


Figure 1.3 : Micrographie optique d'une couche d'oxyde formée sur un alliage de Zircaloy-4 et de ses hydrures après 6 cycles en réacteur (environ 5 ans). [Bossis, 2005]







### 1.1.2 Choix des matériaux de gainage

Dès les premières années d'exploitation des centrales nucléaires, le choix du matériau de gainage du combustible s'est orienté vers le zirconium en raison de sa bonne transparence aux neutrons thermiques, ses propriétés mécaniques satisfaisantes, son faible coefficient de dilatation et son faible gonflement sous irradiation. Il présente en revanche une résistance à la corrosion relativement faible.

Par la suite, de nombreuses recherches menées dans une démarche d'optimisation des performances des matériaux de gainage que ce soit en mécanique, en corrosion ou encore en neutronique, se sont progressivement traduites par l'ajout d'éléments d'addition tels que l'étain, le fer, le chrome, le nickel et l'oxygène. Il s'agit de la famille des Zircaloy avec pour membre le plus récent, le Zircaloy-4. Depuis les années 90, une nouvelle famille d'alliages a été développée, les alliages zirconium-niobium. La présence de cet élément d'addition améliore significativement la résistance à la corrosion et limite encore d'avantage la croissance de la gaine sous irradiation.

Les deux alliages industriels sur lesquels porte notre étude sont l'alliage Zircaloy-4 et le M5® (Zr-1%Nb) dont les compositions sont indiquées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Composition en pourcentage massique de l'alliage Zircaloy-4 et M5®. [AIEA, 1998] [REBEYROLLE, 2001]

% massique	Fe	Cr	Sn	Ni	Nb	O
<b>Zircaloy-4</b>	0,18-0,24	0,07 - 0,13	1,2 - 1,7	<0,007		0,1 - 0,14
<b>M5®</b>	< 0,1				1	0,13

### 1.1.3 Problématique industrielle :

Le taux de combustion actuelle des pastilles d'oxyde d'uranium est limité à 52000 MWj/MtU (Mega Watt jour par tonne Métrique d'Uranium) ce qui correspond à environ cinq années de fonctionnement nominal en réacteur. A ce stade, le combustible nucléaire n'est pas encore totalement épuisé, mais l'assemblage doit être remplacé car les matériaux de gainage ont atteint leurs limites d'utilisation en raison de la corrosion évoquée précédemment. Afin d'augmenter la rentabilité du parc français et économiser les réserves naturelles en combustible nucléaire, les exploitants des centrales souhaitent augmenter le taux de combustion au-delà de 60 GWj/MtU, ce qui a conduit au développement des alliages de type Zr-Nb et plus particulièrement au M5®.

La Figure 1.4 montre l'évolution de l'épaisseur d'oxyde formée sur la surface externe de gaines en alliage Zircaloy-4 et M5® en fonction du taux de combustion dans un réacteur à eau pressurisée.

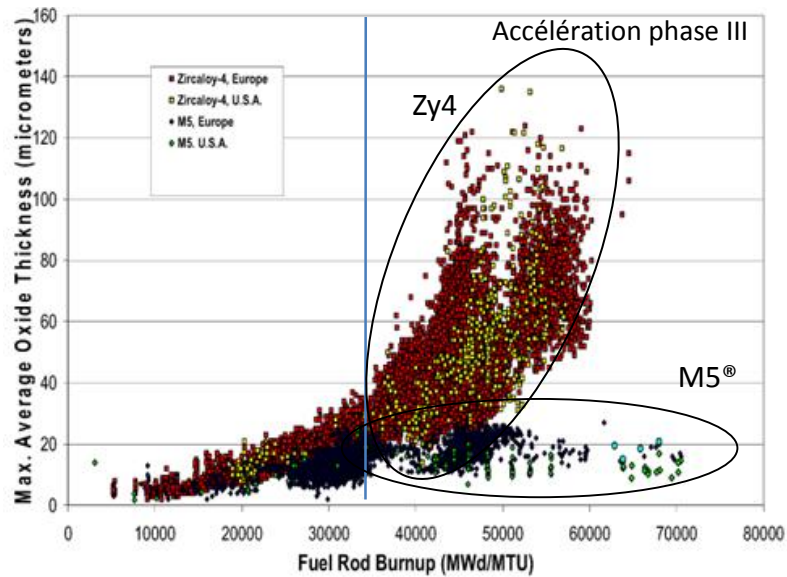


Figure 1.4 : Recensement de l'oxydation des gaines en alliage Zircaloy-4 et M5® dans les REP européen et américain. [Garner, 2007]

Cette figure met en évidence la forte augmentation de la vitesse d'oxydation du zircaloy-4 au-delà de 35 GWj/MtU. Cette accélération est dite de « phase III » car elle suit la pré-transition et la post-transition dans la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4. Quant au M5®, sa vitesse d'oxydation en réacteur reste relativement constante, aucune augmentation de la vitesse d'oxydation n'est observée et il semble conserver un bon comportement en corrosion à haut taux de combustion. De nombreuses hypothèses sont disponibles dans la littérature pour tenter d'expliquer l'accélération de la vitesse d'oxydation de l'alliage zircaloy-4 en réacteur. La première d'entre elles concerne la forte densité d'hydrures précipités en dessous de l'interface métal / oxyde [Blat, 1996][Blat, 2000][Kido, 1993][Tupin, 2015]. Une seconde hypothèse suggère que l'accélération de l'oxydation est due à la distribution de l'étain dans l'alliage en service [Garzaroli, 1996][Bossis, 2005][Garde, 1994]. La troisième hypothèse suggère d'attribuer cette accélération aux effets d'irradiation [Iltis 1295][Bossis, 2005][Gilbon, 2008][Tupin, 2014]. Les travaux réalisés lors de cette thèse ont pour objectifs d'améliorer la compréhension de cette phase d'accélération observée sur les gaines en alliage Zircaloy-4 et participer à l'explication du maintien des bonnes propriétés en corrosion de l'alliage M5® en réacteur.

## 1.2 Matériaux de l'étude

### 1.2.1 Cristallographie du zirconium :

Tout d'abord, le zirconium pur présente deux formes allotropiques stables. Jusqu'à 865°C, la matrice cristallise sous forme hexagonale compacte,  $\alpha$ -Zr (Figure 1.5), avec les paramètres de maille suivants :  $a = 0.323$  nm et  $c = 0.515$  nm et le ratio  $c/a = 1.593$  (groupe d'espace P63/mmc). Ensuite, et jusqu'à sa température de fusion de 1855°C, la phase stable du zirconium est la phase  $\beta$ -Zr, de maille cubique centrée et de paramètre de maille  $a = 0.3545$  nm. [AIEA, 1998]

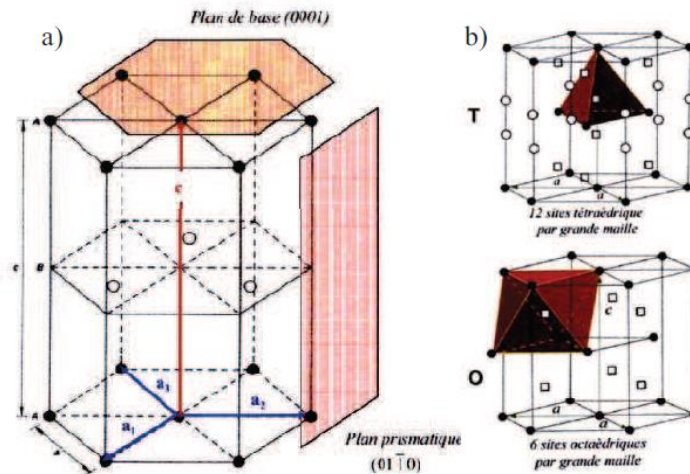


Figure 1.5 : a) Maille cristalline de la phase hexagonale compacte de la partie métallique. b) sites tétraédriques et octaédriques dans la phase  $\alpha$ -Zr. [Feaugas, 2009]

Les impuretés ou éléments d'addition en solution peuvent se loger dans les sites octaédriques et tétraédriques de la maille  $\alpha$ -Zr.

### 1.2.2 Le Zircaloy-4

Le Zircaloy-4 contient plusieurs éléments d'addition (Tableau 1.1) comme l'étain, le fer, le chrome et l'oxygène. Seuls l'étain et l'oxygène sont solubles dans la phase  $\alpha$ -Zr.

L'oxygène est présent dans l'alliage à une teneur comprise entre 800 et 1500 ppm massique [AIEA, 1998]. Il a pour rôle de renforcer les propriétés mécaniques de l'alliage et forme une solution solide interstitielle tout en stabilisant la phase  $\alpha$ -Zr.

L'étain stabilise également la phase  $\alpha$  et forme une solution solide de substitution. Initialement, il avait été ajouté afin de neutraliser l'effet néfaste de l'azote provenant des procédés d'élaboration et améliorer la tenue à la corrosion du zirconium. Aujourd'hui, en raison de l'amélioration des procédés de fabrication, la teneur en azote est très faible. L'étain a tout de même été conservé pour son effet bénéfique sur les propriétés mécaniques de l'alliage. [Barberis, 02]

Quant à eux, le fer et le chrome sont très peu solubles dans la matrice  $\alpha$ -Zr. Ces deux éléments d'alliage précipitent sous forme de phases de Laves de formule  $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ . Ils sont de structure hexagonale ou cubique selon la composition chimique et les traitements thermiques utilisés lors de la fabrication. Comme le montre la Figure 1.6 d'un cliché obtenu par microscopie électronique en transmission, ces phases de Laves sont parfaitement reconnaissables à leurs stries, caractéristiques d'un maillage ou défaut d'empilement.

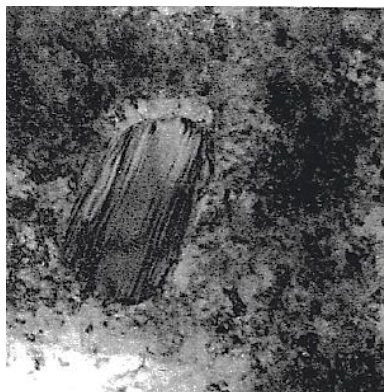


Figure 1.6 : Cliché MET d'un précipité de  $Zr(Fe,Cr)_2$  dans l'alliage Zircaloy-4. [Lemaignan, 2002]

### 1.2.3 L'alliage Zr-1Nb (M5®)

La particularité de cet alliage est sa composition à 1% massique de niobium. Cet élément est  $\beta$ -gène, c'est-à-dire qu'il stabilise la phase  $\beta$ -Zr du zirconium. Dans les conditions de température en REP, l'alliage se situe dans un domaine biphasé  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb (précipités riches en niobium). La limite de solubilité du niobium dans le zirconium pur étant de 0.6% massique, les 0.4% restant précipitent majoritairement sous forme de précipités de  $\beta$ -Nb (85% massique de Nb) [Abriata, 1982]. L'alliage contient également une partie non négligeable de fer sous forme de phases de Laves de type  $Zr(Fe_x,Nb_{1-x})_2$ . En revanche, en présence de ce fer, la limite de solubilité du niobium diminue et devient de l'ordre de 0,4%. Enfin, l'oxygène est également présent en solution solide et joue le même rôle dans l'alliage M5® que dans l'alliage Zircaloy-4, il renforce les propriétés mécaniques de l'alliage. [Barberis, 2004][Dali, 2007]

Les précipités  $\beta$ -Nb (Figure 1.7) cristallisent dans la structure cubique centrée de paramètre de maille  $a = 0.3307$  nm et ont en moyenne, dans la matrice, un diamètre de 50 nm. Ils sont enfin répartis de façon homogène dans le métal [Mardon, 2000]. Quant aux précipités  $Zr(Fe,Nb)_2$ , peu nombreux, d'un diamètre de 120 nm environ, ils cristallisent sous la forme hexagonale compacte avec comme paramètre de maille  $a = 0.5366$  nm et  $c = 0.8792$  nm.

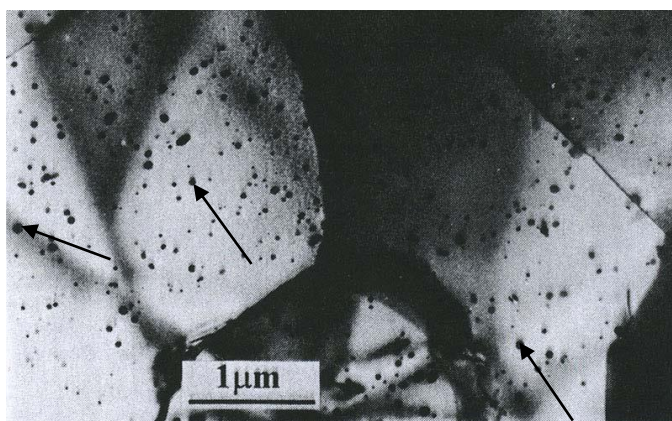


Figure 1.7 : Cliché MET montrant des précipités de  $\beta$ -Nb dans l'alliage M5. [AIEA, 1998]

Après ces précisions métallurgiques et cristallographiques, le paragraphe suivant est consacré au comportement en corrosion de ces matériaux.

## 1.3 Oxydation des alliages de zirconium hors réacteur

### 1.3.1 Phases cristallographiques de la zircone

La zircone est un oxyde extrêmement stable compte tenu de son enthalpie libre de formation très élevée sur un large domaine de température (-1065 kJ/mol à 298K pour la phase monoclinique).

La zircone existe sous trois formes allotropiques stables. A pression atmosphérique et jusqu'à une température de 1200°C, la phase stable est la phase monoclinique ( $a=5,151$   $b=5,203$   $c=5,316$  Å et  $\beta=99,194^\circ$ ). Entre 1200 et 2370°C environ, la phase quadratique cristallise ( $a=b=5,074$  et  $c=5,188$  Å). Au-delà et jusqu'à la température de fusion de 2690°C, la structure stable est la phase cubique ( $a=5,117$  Å).

La Figure 1.8 schématise les différentes phases de la zircone (oxyde de zirconium -  $ZrO_2$ ).

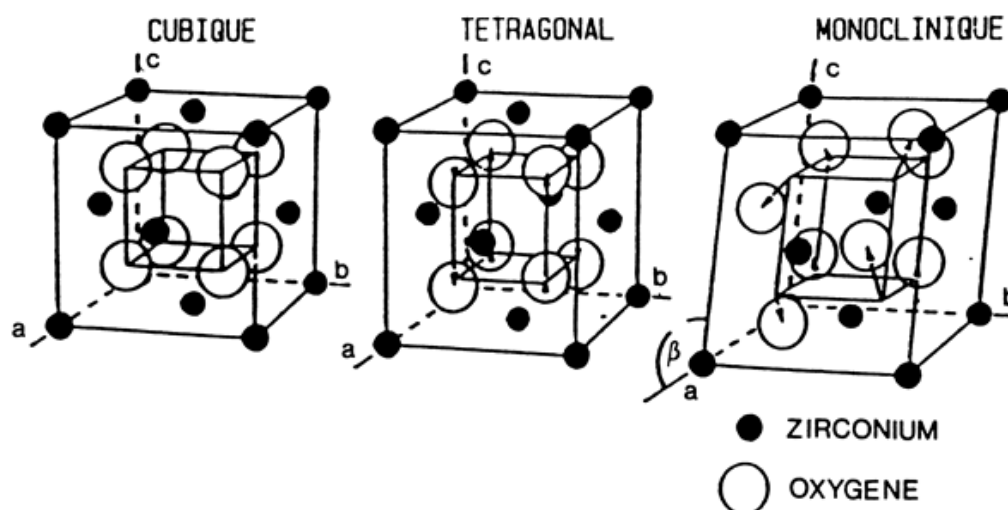


Figure 1.8 : Maillage des différentes phases allotropiques de la zircone.

La couche d'oxyde formée par oxydation d'un alliage de zirconium est principalement constituée de phase monoclinique, phase thermodynamiquement stable dans nos conditions de température et de pression. Néanmoins, une proportion non négligeable de phase quadratique est située près de l'interface métal/oxyde. Cette phase serait stabilisée par la petite taille des grains de zircone, par les contraintes présents au niveau de l'interface interne ou par les éléments d'addition présents dans l'oxyde [Godlewski, 91][Pêcheur 93][Metivier, 92].

### 1.3.2 Sens de croissance de l'oxyde

Il est admis depuis longtemps que le sens de croissance de la couche d'oxyde est interne, c'est-à-dire que l'oxygène diffuse dans la couche d'oxyde de l'interface eau/oxyde vers l'interface oxyde/métal. En effet, des expériences de marquage à l'or et d'implantation aux ions Xe en sub-surface ont montré que pendant la croissance de l'oxyde, ces éléments restent, respectivement, localisés à l'interface externe et en sub-surface [Porte, 60] [Grandjean, 99]. De plus, les mesures de mobilité des espèces par marquage isotopique ont mis en évidence que celle des cations  $Zr^{4+}$  est très faible et que seul le transport de l'oxygène participe à l'oxydation.



ce qui corrobore les résultats précédents issus de l'utilisation des marqueurs [Grandjean, 99][Cox, 65].

Enfin, la zircone est un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques [Wallwork, 59] ce qui implique un processus de diffusion anionique via un mécanisme lacunaire lors de la croissance des couches d'oxyde.

### 1.3.3 Cinétique générale d'oxydation

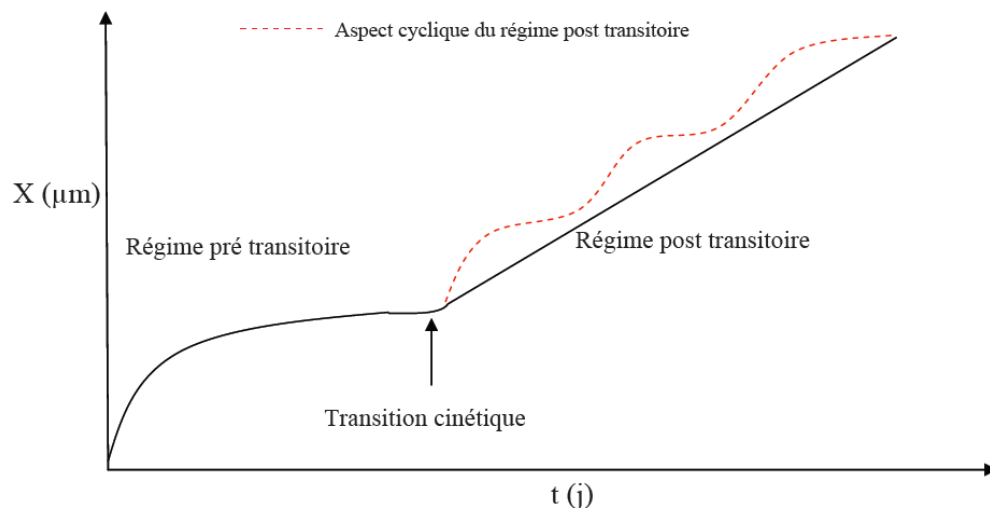


Figure 1.9 : Courbe générale d'évolution de l'épaisseur au cours du temps lors de l'oxydation des alliages de zirconium. [Dali, 2007][Gilbon, 2008]

Hors réacteur et comme l'illustre la Figure 1.9, les courbes cinétiques d'oxydation des alliages de zirconium se décomposent en règle générale en trois régimes cinétiques :

- 1) une phase pré-transitoire : Cette étape se caractérise par la croissance d'un film d'oxyde dense et protecteur dont la cinétique suit une loi de type sub-parabolique :  $X^n = kt$  avec  $X$  l'épaisseur d'oxyde,  $k$  une constante,  $t$  la durée d'oxydation et  $n$  un exposant compris entre 2 et 3. L'écart par rapport à la loi parabolique (2<sup>e</sup> loi de Fick dans l'approximation de Wagner) peut avoir plusieurs interprétations, dont, la présence de contraintes inhomogènes de compression dans la couche d'oxyde [Evans, 1978][Dollins, 1983].
- 2) une transition cinétique : elle se caractérise par une accélération de la vitesse d'oxydation au-delà d'une épaisseur critique dite de transition. Parmi les nombreuses investigations qui ont été menées afin d'en découvrir la cause, nous pouvons retenir quelques hypothèses majeures comme la percolation et la connexion de fissures lors de la transition [Bossis, 1999], l'interconnexion d'un réseau de pores de diamètre inférieur à 100 Å qui permettraient l'accès du milieu près de l'interface métal/oxyde [Cox, 1969] et la relaxation des contraintes lors de la fissuration de la couche d'oxyde qui se traduirait par un accroissement du flux d'anions et donc de la vitesse.
- 3) un régime post-transitoire : Au-delà de cette phase transitoire, la cinétique d'oxydation se décompose en une succession de régimes analogues à la pré-transition entrecoupés de transitions cinétiques corrélées à une fissuration périodique de la couche d'oxyde [Bossis, 1999]. A haut degré d'avancement, on considère que la loi cinétique devient approximativement linéaire.

### 1.3.4 Microstructure de la zircone en cours de croissance

A.T. Motta, à partir d'analyses de micro-DRX par rayonnement synchrotron et d'observations MET, a décrit l'évolution microstructurale et cristallographique de la zircone en cours de croissance selon le schéma et les étapes suivantes : (Figure 1.10)

Etape a : En début d'oxydation, les premiers grains qui se forment sont petits et équiaxes. Leur faible dimension et la présence de fortes contraintes stabilisent la zircone quadratique ( $\beta$ -Zr).

Etape b-c : Parmi ces grains de  $q$ -ZrO<sub>2</sub> (phase quadratique), ceux qui présentent une orientation favorable vont croître et devenir colonnaires. Au-delà d'une longueur critique, ils se transforment en zircone monoclinique. Localement, les désaccords cristallins entre les grains et l'expansion volumique due à la transformation de phase quadratique-monoclinique génèrent des contraintes supplémentaires qui s'ajoutent à celles de croissance. Au-delà d'un certain niveau de contrainte, les colonnes de zircone ne peuvent plus croître, provoquant ainsi la croissance de nouveaux petits grains  $q$ -ZrO<sub>2</sub> au niveau du front d'oxydation (interface interne).

Etape d : A ce stade, les contraintes au niveau de l'interface métal/oxyde sont telles que des fissures apparaissent au niveau du front d'oxydation, et produisent *in fine* une forte dégradation de la couche ainsi que l'enclenchement de la transition cinétique. J. Godlewski a montré par spectrométrie Raman qu'une grande partie de la zircone sous forme quadratique se transforme en zircone monoclinique au cœur de l'oxyde par relâchement des contraintes lors de cette transition cinétique. [Godlewski, 1991]

Etape e-f : Par la suite, l'oxyde continue de croître refaisant apparaître de petits grains de zircone quadratique jusqu'à la transition cinétique suivante et ainsi de suite. [Motta, 2005]

Les différentes étapes sont illustrées sur la Figure 1.10 suivante :

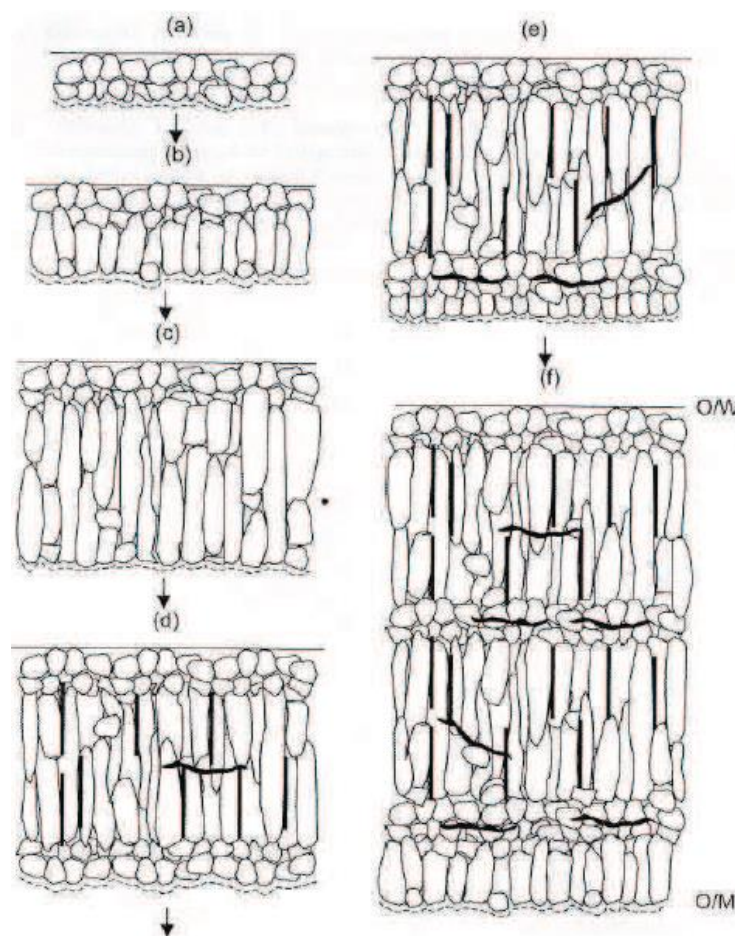


Figure 1.10 : Les différentes étapes de croissance d'une couche d'oxyde formée sur un alliage de zirconium. [Motta, 2005]

### 1.3.5 Mécanisme d'oxydation en pré-transition

Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature, notamment dans les travaux de M. Tupin, Y. Dali et C. Bisor [Tupin, 2001] ; [Dali, 2007] ; [Bisor, 2010].

#### 1.3.5.1 Alliage zircaloy-4 :

Pour cet alliage, lors de la thèse de Yacoub Dali, il a été montré, que la vitesse d'oxydation est indépendante de la pression en vapeur d'eau, ce qui implique que la vitesse d'oxydation est limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène formée lors de l'oxydation à l'interface interne. Elle est donc régie par le gradient de concentration en lacunes dans la couche. Yacoub Dali a proposé un mécanisme simple d'oxydation :

- Adsorption de la molécule d'eau à la surface de l'oxyde



- Réaction d'interface externe



- Désorption de l'hydrogène en surface



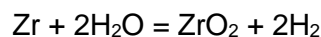
- Diffusion de l'oxygène et des lacunes



- Oxydation du zirconium métallique



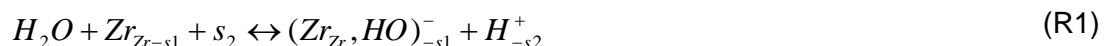
La réaction globale usuelle est la suivante sans la prise en compte de hydruration ( $2^*(R1) + 2^*(R2) + 2^*(R3) + (R4)$ ) :



#### 1.3.5.2 Mécanisme d'oxydation de l'alliage M5® :

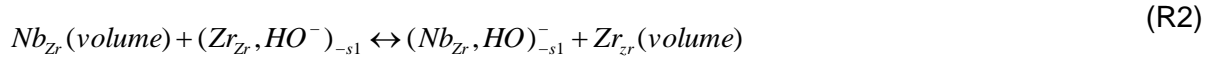
Contrairement au cas précédent, la vitesse d'oxydation de ce matériau est dépendante de la pression partielle de vapeur d'eau [Dali, 2007][Tupin, 2005]. De plus, une ségrégation du niobium est observée à la surface de la couche d'oxyde [Dali, 2007][Bossis, 1999]. Le mécanisme mis en jeu lors de l'oxydation de cet alliage est *de facto* plus complexe. En s'inspirant du modèle de M. Tupin, Y. Dali a proposé un mécanisme en 6 étapes faisant intervenir deux couches qui permet de décrire le couplage oxydation-ségrégation :

- Adsorption dissociative de la molécule d'eau à la surface de l'oxyde

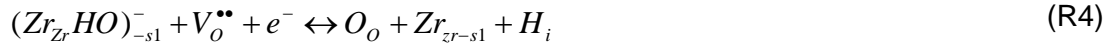


- Enrichissement en niobium de la surface par échange cationique (étape limitante)





- Diffusion des ions hydroxydes dans la couche externe (R3)
- Réaction à l'interface couche externe/couche interne



- Diffusion des lacunes dans la couche interne via les joints de grains (R5)
- Réaction à l'interface interne



où s1 et s2 sont respectivement des sites cationiques et anioniques.

En considérant une étape limitante de diffusion des anions  $OH^-$  dans la couche externe, les expressions de vitesse et de l'évolution de la concentration en niobium ségrégué déduites de ce mécanisme permettent en effet de décrire la grande majorité des résultats expérimentaux [DALI, 2007].

### 1.3.6 Lois cinétiques

Lors de l'étude des réactions hétérogènes du type solide-gaz ou solide-liquide, il est en règle générale possible d'écrire la vitesse sous la forme d'un produit de fonctions à variables séparées : [Tupin, 2013][Surla, 1998]

$$v = B_0 * \phi_k(T, P, \dots) * S_{m-k}(t, g, \dots) \quad (Eq 1.1)$$

Avec  $\phi$  la réactivité surfacique de croissance qui ne dépend que des paramètres thermodynamiques (T température, P pression) et  $S_m$  la fonction d'espace qui dépend du temps (t), des paramètres morphologiques (g taille des grains), géométriques et qui décrit les variations des dimensions de la zone réactionnelle de l'étape k.

Typiquement, pour le mécanisme simple d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4, l'expression de vitesse d'accroissement de la couche s'écrit, pour une étape limitante de diffusion des lacunes à travers la couche en régime pseudo-stationnaire :

$$v = \frac{dX}{dt} = V_e \frac{J_v}{2} = V_e \frac{J_v}{2} = \frac{V_e D_v \Delta C_v}{2 X} = B_0 * \phi * S_m \quad (Eq 1.2)$$

$$V_e = \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \quad (Eq 1.3)$$

Avec  $V_e$  le volume molaire de l'oxyde, v la vitesse d'oxydation, X l'épaisseur d'oxyde, t le temps,  $J_v$  le flux des lacunes dans la couche d'oxyde,  $D_v$  le coefficient de diffusion des lacunes dans la couche d'oxyde et  $\Delta C_v$  le gradient en lacune d'oxygène dans la couche d'oxyde.

Enfin, compte tenu de la constante d'équilibre thermodynamique extrêmement élevée (cf 1.3.1), la concentration en lacune à l'interface externe est négligeable devant celle à l'interface interne :

$$\phi = \frac{D_v \Delta C_v}{X_0} = \frac{D_v C_{v-i}}{X_0} \quad (\text{Eq 1.4})$$

Avec  $C_{v-i}$  la concentration en lacune à l'interface interne.

En considérant l'équilibre à l'interface interne, l'expression de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) est régie par l'équation suivante [Tupin, 2003] :

$$\phi = D_v K_5^{1/2} \left( 1 - \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O} K^{1/2}} \right) \approx D_v K_5^{1/2} \quad (\text{Eq 1.5})$$

Avec :

$D_v$  : coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),

$K$  : constante d'équilibre de la réaction globale,

$K_i$  : constante d'équilibre de la réaction  $i$ .

La fonction d'espace  $S_m$  est quant à elle inversement proportionnelle à l'épaisseur. Or, dans ce cas, et de manière similaire au modèle de Wagner, la loi cinétique d'oxydation en pré-transition de l'alliage Zircaloy-4 devrait être une loi strictement parabolique. Or, elle est expérimentalement cubique. Pour expliquer cet écart à la loi parabolique, plusieurs hypothèses et modèles ont été proposées dans la littérature.

Yoo a notamment envisagé un modèle de diffusion dans une couche d'oxyde sous contraintes de compression. Smeltzer a considéré une diffusion préférentielle par les joints de grains, en supposant une diminution exponentielle de leur nombre avec le temps d'oxydation. Eloff a testé une loi proposée par Fromhold [Fromhold, 1976], découlant d'un modèle de diffusion sous champ, et comparé ses performances avec la loi cubique. La représentation par cette loi est plus cohérente avec les courbes cinétiques que l'ajustement obtenu avec la loi cubique. Vermoyal considère que la vitesse d'oxydation des alliages Zr-1%Nb est contrôlée par un cas mixte pseudo-stationnaire de réaction d'interface et de diffusion des lacunes simplement ionisées [Vermoyal, 1999]. L'intégration de son modèle donne une loi à 5 paramètres difficilement ajustables sur les courbes expérimentales. Pour décrire ses résultats expérimentaux, Tupin a proposé un modèle de diffusion gênée dans une couche restreinte. Il considère dans ce modèle que les fissures sont des barrières infranchissable pour l'espèce diffusante [Tupin, 2003][Cournil, 1977] et que seule une partie de la couche limite le flux de diffusion. Il a ainsi abouti à l'expression de la fonction d'espace suivante :

$$E = \frac{2S_0 X_0}{n_0} \frac{\exp(-k_2(X-X_a))}{X-X_a} \quad (\text{Eq 1.6})$$

Les lois et modèles cinétiques recensés dans la littérature sont présentés dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Lois cinétiques en pré-transition

Auteurs	Lois cinétiques	Hypothèses de modélisation
[Smeltzer, 1961]	$\frac{dX}{dt} = \frac{k_1 + k_2 \exp(-k_3 t)}{X}$ <p>où <math>k_1</math>, <math>k_2</math> et <math>k_3</math> sont des constantes.</p>	Diffusion aux joints de grains avec, une diminution exponentielle de leur nombre avec le temps d'oxydation, et une énergie d'activation de transport de l'oxygène aux joints de grains plus faible que celle en volume
[Eloff, 1993]	$\Delta m(t) = \Delta m_{\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]^{1/2}$	Etape limitante de diffusion sous champ
[Vermoyal, 2000]	$\frac{dX}{dt} = \frac{k_1 + k_2 X - \sqrt{k_3 + k_4 X + k_5 X^2}}{X}$	Cas mixte stationnaire avec des lacunes simplement ionisées
[Tupin, 2002]	$\frac{dX}{dt} = K_p + (P, T) \frac{\exp(-b(X - X_a))}{X - X_a}$ <p>où <math>K_p</math>, <math>b</math>, et <math>X_a</math> sont des constantes</p>	Diffusion gênée dans une couche restreinte
[Yoo, 2001]	$t = -\frac{\xi}{\beta} - \frac{K_p}{\beta^2} \ln\left(1 - \frac{\beta}{K_p} \xi\right)$ <p>où <math>K_p</math>, <math>\xi</math>, et <math>\beta</math> sont des constantes</p>	Diffusion sous contrainte

Enfin, il a été montré que la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde pour atteindre le métal se fait, notamment pour l'alliage Zircaloy-4, principalement via des courts circuits comme les joints de grains. [Bisor, 2009][Tupin, 2015][Sabot, 75].

### 1.3.7 Effet des éléments d'addition

#### 1.3.7.1 Effet de l'étain

P. Barberis a observé que la teneur en étain avait un effet important sur la corrosion du Zircaloy-4. Plus la concentration en étain est élevée dans l'alliage, plus les performances en corrosion de l'alliage diminuent, en abaissant notamment l'épaisseur de transition cinétique [Barberis, 1995][Dali, 2007]. Enfin, la teneur en étain stabiliserait la phase quadratique de la zircone formée à la surface de la gaine. [Garzarolli, 1996][Bossis, 2005][Garde, 1994]

#### 1.3.7.2 Effet du fer et du chrome

L'addition de fer et de chrome dans la phase  $\alpha$ -Zr améliore nettement sa résistance à la corrosion [IAEA, 98][Dali, 2012][Barberis, 2002]. La dimension des précipités intermétalliques influe également sur la résistance à la corrosion du matériau, le diamètre optimal étant de 150 nm [Charquet, 1988b].

Dans la couche d'oxyde, les précipités s'oxydent progressivement en commençant par le zirconium puis le chrome et le fer [Pêcheur, 93] [Dali, 07]. Par la suite, le fer est partiellement

dissout en solution dans l'oxyde, le chrome en revanche reste localisé dans le précipité [Cox, 1997].

#### 1.3.7.3 Effet du niobium

Plusieurs auteurs constatent que lorsque la concentration en niobium dans l'alliage augmente, la vitesse d'oxydation croît [Barberis, 04][Jeong, 02][Tupin, 2002][Dali, 2007]. Jeong conclut, après avoir étudié plusieurs alliages Zr-x%Nb, que le processus limitant la vitesse d'oxydation est la réduction de l'eau en surface et plus particulièrement du proton. En effet, la vitesse dans ce cas dépend de la concentration en électrons à l'interface externe laquelle est régie par la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde au travers de l'électroneutralité ( $[Nb_{Zr}^{\circ}] = [e^-]$ ) [CHOO, 1995].

Par ailleurs, comme indiqué précédemment, il est observé une ségrégation du Niobium en surface de l'alliage M5<sup>®</sup> oxydé sous vapeur d'eau [Bossis, 1999]. En revanche, l'oxydation de l'alliage M5<sup>®</sup> sous oxygène pure n'entraîne pas de ségrégation. De plus, la concentration de Nb en surface augmente avec la pression partielle de vapeur d'eau. Elle atteindrait typiquement 10 à 20% comparativement au 1% du métal lors d'une oxydation à 100 bars de pression d'eau à 415°C. Le niobium ségrégué serait, d'après des analyses MET en mode haute résolution, sous forme de nodules nanométriques de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> principalement de phase monoclinique. Enfin, cette ségrégation résulterait de l'affinité plus élevée des cations Nb<sub>Zr</sub><sup>°</sup> avec les ions hydroxyles adsorbés en surface comparativement aux cations Zr. Ces cations Nb<sub>Zr</sub><sup>°</sup> fixeraient et bloqueraient ces ions hydroxyles qui deviendraient alors inopérants pour l'oxydation de la matrice [Bossis, 1999][Dali, 2007].

#### 1.3.8 Diffusion de l'oxygène dans la zirconite

De nombreux auteurs se sont intéressés à la diffusion de l'oxygène dans la zirconite, qu'elle soit sous forme de céramique ou de couche d'oxyde se développant sur du zirconium. En général, la diffusion se fait de façon mixte en volume et aux joints de grains. Cox a évalué un coefficient de diffusion de l'oxygène 10<sup>4</sup> fois plus grand aux joints de grains que dans le volume pour des échantillons de zirconium oxydés sous air entre 400 et 600°C [Cox, 1968][Cox, 1966].

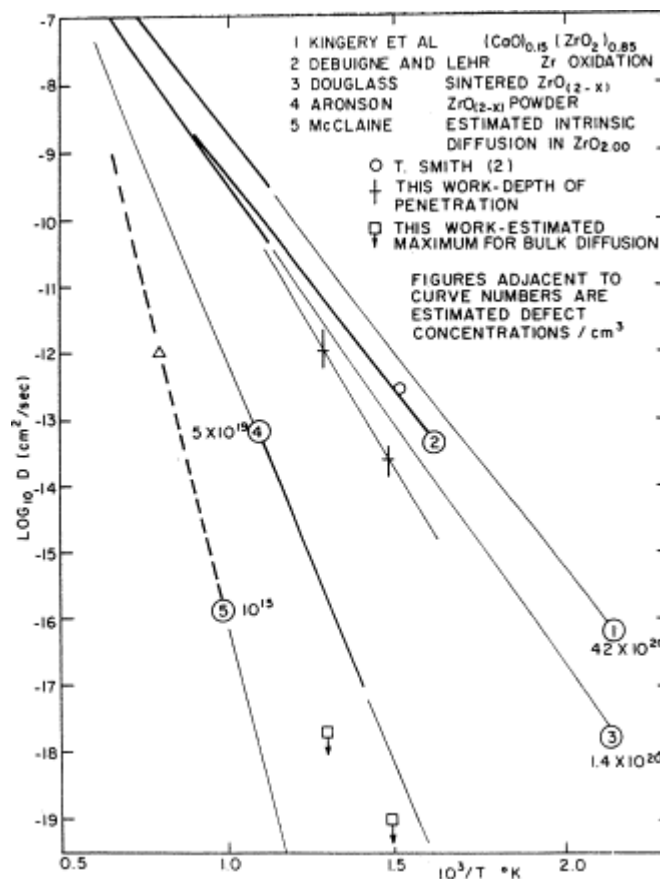


Figure 1.11 : Diffusion de l'oxygène dans la zircone [Cox, 2005]

Les résultats présentés sur la figure 1.11 sont indéniablement très dispersés suivant les auteurs. A ces valeurs s'ajoutent celles de Dali déduites d'expériences d'expositions isotopiques en oxygène 18 suivies d'analyses SIMS des profils de diffusion de l'oxygène dans des couches d'oxyde formées sur des échantillons de Zircaloy-4 et de Zr-1Nb oxydés sous vapeur d'eau à 415°C [Dali, 2007]. Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde en volume et aux joint de grains sont, respectivement, de  $3 \cdot 10^{-19}$  cm²/s et  $3 \cdot 10^{-14}$  cm²/s pour le Zircaloy-4 et de  $4 \cdot 10^{-16}$  cm²/s et  $10^{-12}$  cm²/s pour l'alliage Zr-1Nb. [Bisor, 2010]

Comme indiqué dans l'introduction de ce manuscrit, l'oxydation s'accompagne d'un phénomène de diffusion de l'hydrogène, provenant des molécules d'eau lors du processus de corrosion. La partie suivante s'intéresse à ce phénomène de fragilisation du métal par l'hydrogène et à l'effet des hydrides sur l'oxydation des alliages de zirconium.

## 1.4 L'hydruration

### 1.4.1 Rappel sur la solubilité de l'hydrogène et des hydrides dans les alliages

L'hydrogène possède une très faible solubilité dans les alliages de zirconium, environ 200 ppm à 400°C et 1 ppm à température ambiante. Une fois cette valeur dépassée, l'hydrogène précipite sous la forme d'hydrides de formule générale Zr-H<sub>x</sub>.

Or, à température ambiante, ces hydrures sont intrinsèquement plus fragiles que le substrat métallique. De plus, leur précipitation compte tenu d'un facteur de dilatation volumique moyen de 13-17% par rapport au métal [Carpenter, 1973], génère également des contraintes dans le matériau.

La présence de ces hydrures est *de facto* problématique pour les opérations de maintenance, de renouvellement d'une partie du combustible ou lors du transport des assemblages.

### Caractéristiques des hydrures

En réacteur, l'hydrogène précipite dans la phase  $\alpha$ -Zr, principalement, sous forme d'hydrure  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub> de structure cubique à faces centrées. Suivant les conditions de refroidissement, l'hydrogène peut également former des hydrures  $\gamma$ -ZrH et  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub>.

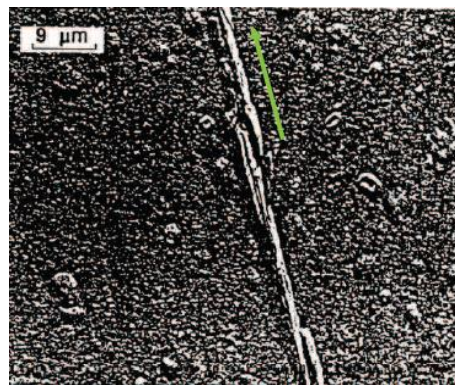


Figure 1.12 : Structure composite d'une plaque de zircaloy-4. [Ellis, 1968]

### 1.4.2 Prise d'hydrogène dans le zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> hors réacteur

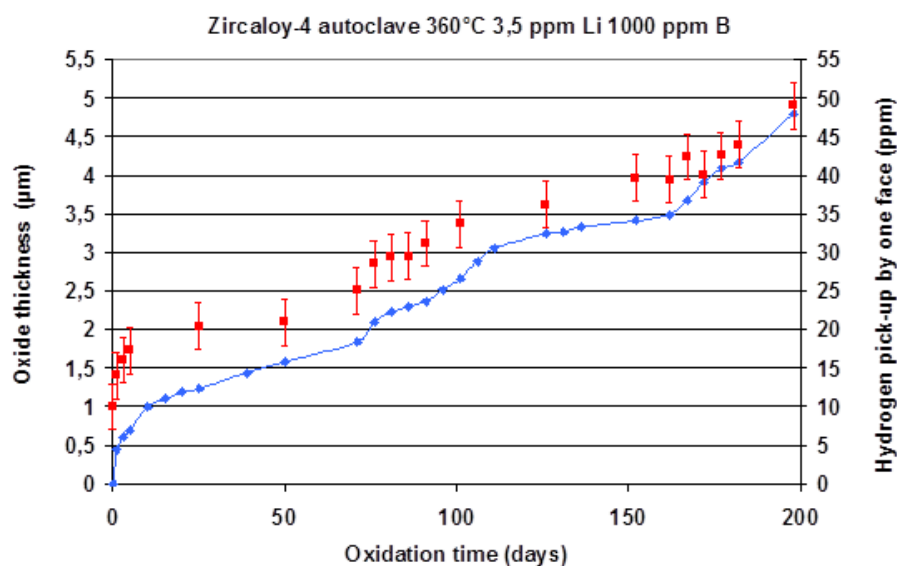


Figure 1.13 : Prise d'hydrogène (les carrés) et cinétique d'oxydation d'un alliage de Zircaloy-4 en conditions représentatives de celles des REP hors irradiation. [Thomazet, 2005]

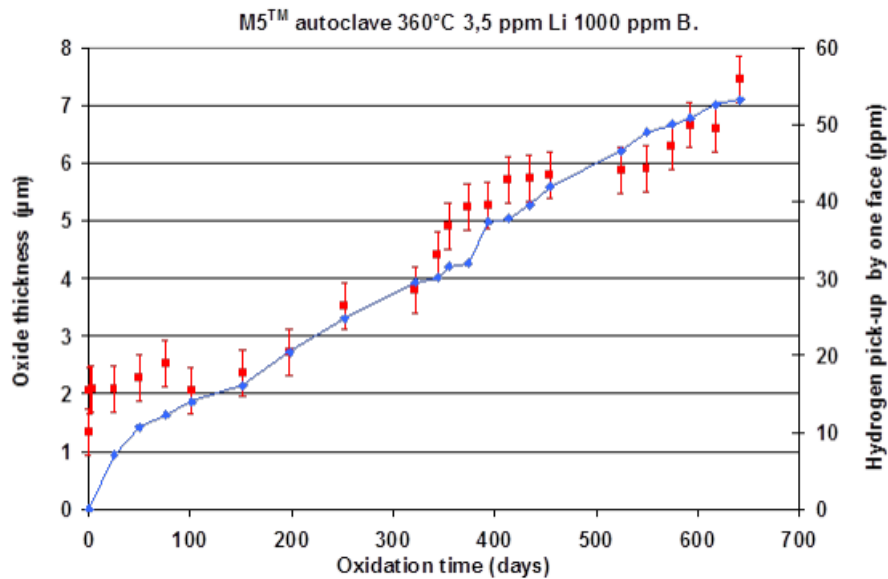


Figure 1.14 : Prise d'hydrogène (les carrés) et cinétique d'oxydation d'un alliage M5<sup>®</sup> en conditions représentatives de celles des REP hors irradiation. [Thomazet, 2005]

Comme l'illustrent les Figure 1.13 et Figure 1.14, la prise d'hydrogène des alliages de zirconium, pendant les essais de corrosion en autoclave, évolue sensiblement de la même manière que la vitesse d'oxydation.

Quantitativement, l'absorption d'hydrogène pour l'alliage Zircaloy-4 est de l'ordre de 8 ppm massique par micron d'oxyde formé et de 6 ppm pour l'alliage M5<sup>®</sup>. La fraction d'hydrogène absorbée (FHA) est typiquement de 10 à 15% pour le Zircaloy-4 et de 5 à 10% pour le M5<sup>®</sup>. Cette fraction d'hydrogène absorbée correspond à la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau sur la quantité d'hydrogène totale provenant de la molécule d'eau qui aurait dû être théoriquement générée lors de la réaction d'oxydation. Pour expliquer cet écart entre les deux alliages, deux hypothèses sont envisageables :

- une différence de vitesse de réduction – désorption de l'hydrogène en surface.
- Une plus faible vitesse d'absorption-diffusion de l'hydrogène dans la couche formée sur le M5<sup>®</sup> par rapport au Zy4. [Bisor, 2010]

### 1.4.3 L'hydruration en réacteur

La Figure 1.15 décrit la concentration en hydrogène pour deux alliages de zirconium, le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> en REP en fonction du taux de combustion.

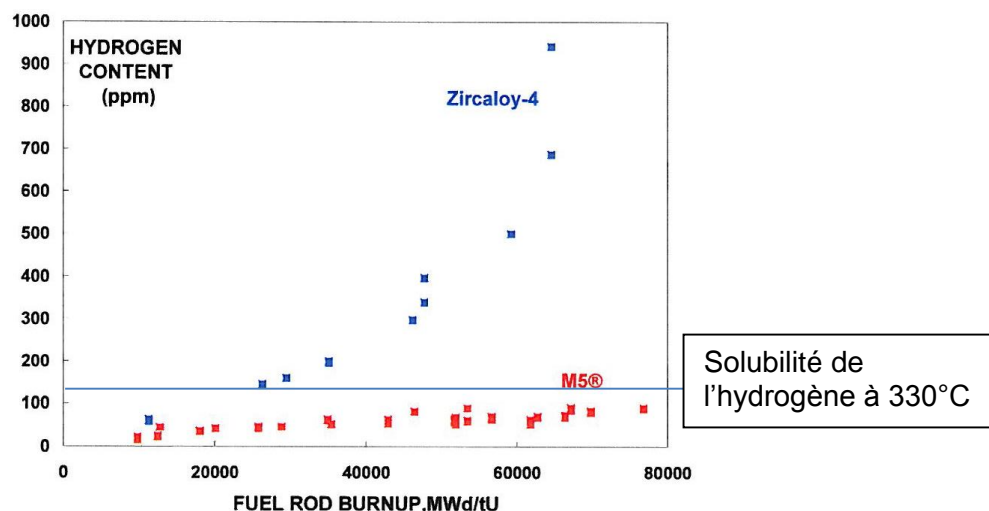


Figure 1.15 : Teneur en hydrogène dans des alliages de Zircaloy-4 et de M5® en fonction du taux de combustion en REP. [Garner, 2007]

En lien avec l'accroissement de la vitesse d'oxydation en réacteur (cf. Figure 1.4), la prise d'hydrogène de l'alliage Zircaloy-4 augmente fortement au-delà de 35 GWj/MtU. La teneur en hydrogène dans l'alliage M5® n'excède en revanche pas 130 ppm même à haut taux de combustion.

Comme l'indique la Figure 1.16, en conditions de corrosion dans le cœur du réacteur nucléaire, la vitesse d'hydruration de l'alliage Zircaloy-4 reste sensiblement proportionnelle à sa vitesse d'oxydation. En revanche, la FHA de l'alliage M5® en réacteur semble légèrement s'infléchir à haut taux de combustion. Il est envisageable que le vieillissement en réacteur se traduise par une diminution de la FHA de l'alliage M5®.

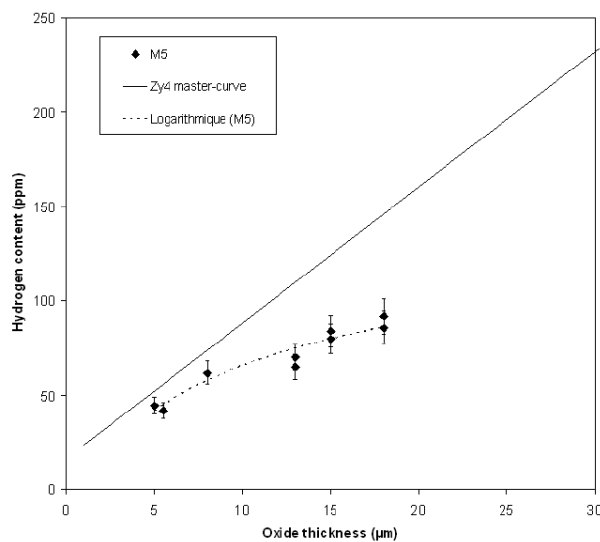


Figure 1.16 : Prise d'hydrogène en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour les alliages Zy4 et M5® dans le cœur du réacteur (1-6 cycles sous irradiation). [Bossis, 2005]

#### 1.4.4 Effet des hydrures sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4

De nombreuses études ont montré que la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4 croît avec la teneur en hydrogène [Kido, 1993][Blat, 1996][Blat, 2000]. De même, les travaux de Bisor ont montré qu'un hydrure massif  $ZrH_{1,66}$  s'oxyde plus rapidement que l'alliage Zircaloy-4. Cet écart



serait dû à une augmentation du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde formée sur la phase hydrure. [Bisor, 2010]

De ces travaux, il a été estimé que le facteur d'accélération de la vitesse d'oxydation dû aux hydrures à haut taux de combustion serait de l'ordre de 2 comparativement à un matériau non hydruré. La vitesse d'oxydation d'un alliage Zircaloy-4 oxydé à haut taux de combustion étant de l'ordre de 10 en réacteur par rapport à un matériau hors réacteur, il semble que l'accélération de corrosion à haut taux de combustion n'est pas exclusivement due à la présence de ces hydrures en forte concentration après plusieurs cycles. En d'autres termes, les hydrures n'expliquent pas à eux seuls l'accélération de l'oxydation. D'autres paramètres comme l'irradiation doivent a priori influencer sur cette phase d'accélération.

Le paragraphe suivant porte globalement sur les effets d'irradiation. Ces informations nous serviront de base de connaissance et de comparaison pour l'exploitation des résultats expérimentaux.

## 1.5 Effet de l'irradiation

### 1.5.1 Impact de l'irradiation sur la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4.

La Figure 1.17 montre l'impact de l'irradiation en réacteur sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4. En effet, elle décrit la cinétique d'oxydation d'une gaine suivant différentes conditions, en autoclave statique, en boucle de corrosion avec flux thermique et hydraulique puis pour finir, dans le cœur du réacteur à eau pressurisée, conditions équivalentes au cas précédent mais avec la présence de la réaction de fission nucléaire.

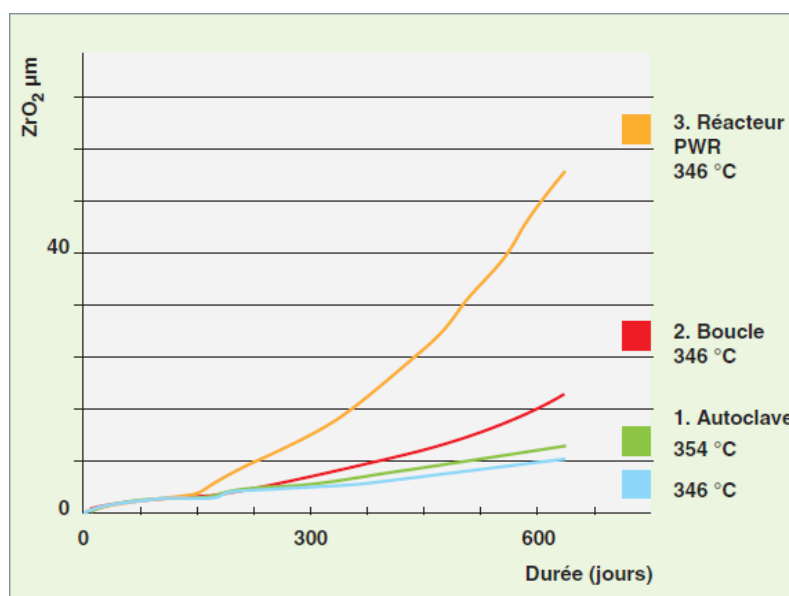


Figure 1.17 : Vitesse d'oxydation d'une gaine en Zircaloy-4 suivant qu'elle soit en autoclave (à 346 et 354 °C), en boucle de corrosion ou dans le cœur du REP. [Gilbon, 2008]

On remarque, clairement après un temps d'incubation, que la vitesse d'oxydation sous irradiation s'écarte des cinétiques en autoclave et en boucle de corrosion. Quantitativement, la vitesse moyenne d'oxydation de la gaine en réacteur est multipliée par un facteur 3 environ par

rapport à une gaine oxydée en boucle de corrosion avec la même température de paroi (346°C) et des conditions hydrodynamiques analogues.

Or, l'irradiation modifie en réacteur simultanément et progressivement :

- 1) la matrice métallique de la gaine,
- 2) la couche d'oxyde formée en face externe des gaines,
- 3) le milieu chimique environnant (radiolyse).

La revue bibliographique suivante décrit comment l'irradiation affecte ces différentes composantes que ce soit par irradiation avec des particules faiblement activantes ou avec des neutrons. Mais au préalable, nous allons présenter les types de rayonnement rencontrés en réacteur et leurs principaux effets.

### *1.5.2 Généralités sur l'irradiation*

Les nombreux rayonnements présents dans le cœur sont une conséquence de la réaction de fission nucléaire du combustible. De plus, les modifications et dommages créés dans la matière diffèrent significativement suivant le type de particule (neutron, photon, électron, ion) et le matériau cible considéré (métal, oxyde, eau). Les dommages créés dans les métaux et leur évolution sont assez bien connus au travers, en particulier de caractérisation par microscopie électronique en transmission. En revanche, dans le cas des céramiques et plus particulièrement des oxydes et dans le cas de l'eau, les phénomènes sont beaucoup plus complexes en raison de la nature même des liaisons chimiques mises en jeu.

#### 1.5.2.1 Production neutronique et cascades de collisions :

Le mode principal de création des neutrons en réacteur résulte de la réaction en chaîne de fission nucléaire. Un neutron incident est capturé par un noyau fissile ( $^{235}\text{U}$  ici), ce qui le rend instable. Il se fragmente en deux noyaux et émet plusieurs neutrons de second ordre, entre 2 ou 3 en moyenne, qui entretiennent la réaction nucléaire en chaîne. Ceux-ci sont de nouveau absorbés par un noyau fissile et ainsi de suite. Les neutrons sont caractérisés par leur absence de charge, ils peuvent parcourir plusieurs centimètres dans la matière. Ils endommagent les matériaux lorsqu'ils les traversent en produisant des cascades de déplacement par percussion des noyaux qui les composent (Figure 1.18).

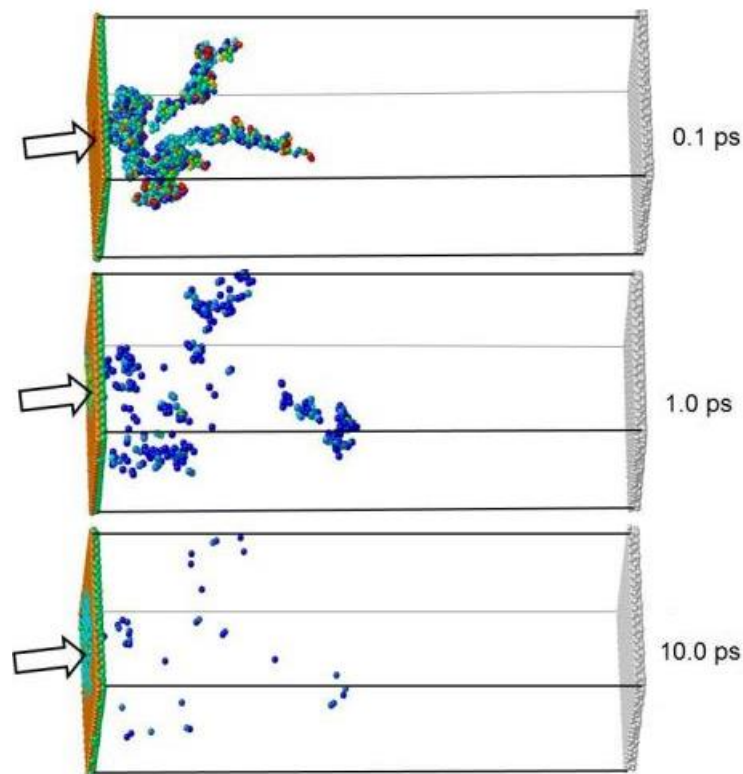


Figure 1.18 : Illustration d'une cascade de déplacement provoquée par un atome de silicium de 10 keV dans du silicium et la recombinaison des défauts générés au cours du temps. [Molecular dynamics code LAMMPS]

L'énergie seuil de déplacement des atomes dans les métaux est de quelques dizaines d'eV (25 pour le Zr). Le neutron incident ayant une énergie bien plus grande, il éjecte les atomes de leur position d'équilibre qui deviennent à leur tour projectile et choque un autre atome entraînant ce que l'on appelle une cascade de déplacement. Cela engendre une série de collision avec les atomes environnants. Une majorité d'entre eux vont se recombinaison et finalement se replacer dans une position normale équivalente à leur position initiale (90%). Finalement deux types de défauts subsistent, des lacunes et des interstitiels (paires de Frenkel)

#### 1.5.2.2 Les rayonnements ionisants

En réacteur, l'environnement ionisant est en général une conséquence de la désexcitation d'un atome de produit de fission, d'un atome activé par absorption d'un neutron (comme le  $^{60}\text{Co}$ ) ou de la génération d'un électron par réaction Compton entre le rayonnement gamma et le caloporteur (l'eau). Les rayonnements ionisants en REP qui représentent 99% de la dose (en Gray) dans le cœur du réacteur en conditions normales de fonctionnement sont les suivants [SALOT, 1996] :

- ⇒ Rayonnement X
- ⇒ Rayonnement  $\gamma$
- ⇒ Rayonnement  $\beta^-$  (un électron)
- ⇒ Rayonnement  $\beta^+$  (un positon)
- ⇒ Rayonnement  $\alpha$  (He, ne traversant pas la gaine)

Ces rayonnements sont responsables de la radiolyse de l'eau dans le circuit primaire des REP. La Figure 1.19 illustre l'effet CHERENKOV dans un réacteur expérimental. Cette lumière bleue visible à l'œil nu est induite par le passage dans un milieu d'une particule chargée ayant une

vitesse supérieure à la vitesse de la lumière dans ce milieu. Les particules chargées provoquant cette lumière dans les réacteurs sont des électrons et sont générés par effet COMPTON entre les particules gamma et les molécules d'eau. Cet effet est visible pour des électrons ayant une énergie cinétique supérieure à 300 keV dans l'eau.

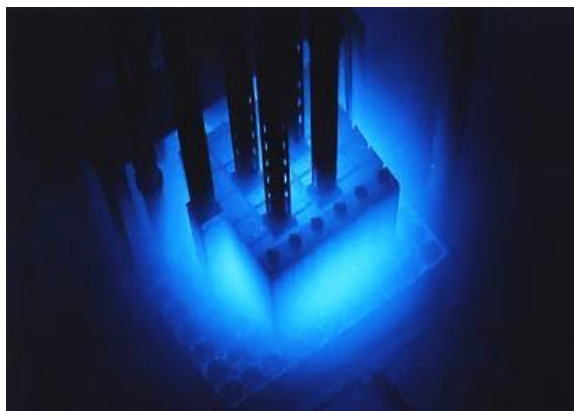


Figure 1.19 : Photo du cœur d'un réacteur expérimental en fonctionnement.

### 1.5.3 Intérêt des ions et des rayonnements faiblement activants

L'avantage d'utiliser des ions et des rayonnements ionisants relativement inertes est l'absence d'activation des matériaux. De ce fait, les échantillons peuvent être étudiés avec des moyens techniques conventionnels, des délais et des coûts raisonnables comparativement aux matériaux irradiés avec des neutrons issus des réacteurs expérimentaux.

#### 1.5.3.1 Les ions

Des irradiations aux ions seront réalisées pour simuler l'endommagement et les modifications induites par l'irradiation en réacteur.

La perte d'énergie par décélération d'un ion dans un matériau est de deux types :

- 1) les interactions nucléaires (cascades de collision) ;
- 2) les interactions électroniques (collisions inélastiques).

En proportion, les ions légers comme les protons et ceux de très forte énergie sont ralentis principalement par interactions électroniques. La décélération liée aux cascades de déplacement se produit essentiellement en fin de course de l'ion dans la matière quand son énergie est proche de l'énergie de déplacement des atomes de la cible.

Le second intérêt d'utiliser des ions résulte dans le fait qu'il est possible, par ce biais, de choisir une distribution de défauts contrôlée ou de générer un enrichissement chimique de la cible par une implantation ionique.

#### 1.5.3.2 Les électrons

Une irradiation aux électrons est très différente d'une irradiation aux neutrons ou aux ions. Ces particules perdent essentiellement leur énergie par interactions électroniques et peuvent être qualifiées de rayonnement ionisant. Très peu de dommages balistiques sont créés avec ce type de particule. Il faudrait pour cela atteindre une fluence en électron et une énergie très élevée

pour entraîner des déplacements atomiques conséquents. Ce type de rayonnement sera utilisé pour atteindre deux objectifs :

- 1) Irradier l'oxyde des matériaux pour générer exclusivement de l'endommagement par interactions électroniques.
- 2) Produire des espèces radiolytiques dans un milieu primaire.

### 1.5.4 Grandeurs physiques de l'endommagement

#### 1.5.4.1 Notion de dpa (interactions nucléaires $S_n$ )

Comme indiqué précédemment, les défauts créés par endommagement balistique sont des lacunes et des interstitiels. Afin de quantifier et de comparer les dommages produits par différents types d'irradiations, le nombre de dpa (déplacement par atome) a été défini. Il décrit le nombre de fois que chaque atome de la cible s'est déplacé pour une dose d'irradiation donnée. Cette grandeur est définie par l'équation suivante [Abromeit, 94] :

$$\Phi = \sigma_d \varphi t \quad (\text{Eq 1.7})$$

avec :  $\sigma_d$  : section efficace de déplacement par une particule d'énergie  $E$  ( $\text{cm}^2$  ou barn =  $10^{-24} \text{cm}^2$ )

$\varphi$  : flux (particules/ $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$t$  : temps d'irradiation

$\Phi$  : dpa (déplacement par atome)

#### 1.5.4.2 Notion d'interactions électroniques $S_e$

L'endommagement par collision inélastique résulte des interactions complexes entre la particule incidente, le nuage électronique et les liaisons chimiques des atomes ou molécules composant la cible. Ce dépôt d'énergie par décélération de la particule dans la matière est aussi nommée Transfert d'Energie Linéaire ou TEL (eV/nm/particule) et varie en fonction du type de particule et de son énergie. Ces interactions sont connues pour leur capacité à modifier ou casser les liaisons chimiques. Elles sont également susceptibles de créer de nouvelles liaisons souvent métastables.

Quel que soit le type de particules, le débit de dose est la quantité d'énergie déposée par unité de longueur en fonction du flux en eV/particule/nm/s, cette valeur équivaut à des grays/s (J/kg/s). Cette grandeur informe sur le caractère ionisant de la particule et est généralement utilisées pour des expérimentations de radiolyse ou pour étudier l'impact des rayonnements ionisants sur un matériau.

### 1.5.5 Effets de l'irradiation de la matrice métallique

Dans le cœur d'un réacteur nucléaire, on considère que la gaine métallique subit un taux d'endommagement de l'ordre de 3 dpa par an.

### 1.5.5.1 Boucles de dislocation

En réacteur, il se forme deux types de boucles de dislocation dans la matrice métallique :

- 1) Des boucles <a> rondes, dont la densité atteint très rapidement un palier dès le premier cycle et dont la concentration sature à  $10^{22}/\text{m}^{-3}$ .
- 2) Des boucles <c> linéaires, qui diffèrent en taille cumulée entre l'alliage Zircaloy-4 ( $2 \cdot 10^{14} \text{ m}/\text{m}^3$ ) et le M5® ( $4 \cdot 10^{13} \text{ m}/\text{m}^3$ ). Ces boucles apparaissent après 4,5 dpa d'endommagement de la matrice et la taille cumulée de ces boucles croît avec le niveau d'endommagement. Ces boucles sont notamment responsables de la croissance des matériaux sous flux neutronique (gonflement) [Doriot, 2015].

La création de boucles de dislocation peut être reproduite par irradiation aux ions comme l'illustre la Figure 1.20 pour les boucles <a> générées par une irradiation avec des protons en température [Iltis, 1996]. La densité de boucles de dislocation atteint rapidement  $10^{22}/\text{m}^{-3}$ , valeur similaire à une irradiation neutronique. De plus, des mesures de dureté de la matrice métallique irradiée dans ces conditions ont révélé un lien entre l'augmentation de la dureté du métal et la densité de boucles de dislocation de type <a>. [Zu, 2005]

Selon les travaux de thèse d'Aurélien Serre, l'évolution de la dureté d'un métal irradié peut s'écrire sous la forme [Serre, 2008] :

$$\Delta H \propto \sqrt{ND} \quad (\text{Eq 1.8})$$

Avec  $\Delta H$  l'évolution de la dureté après irradiation, N la densité des boucles et D le diamètre moyen des boucles.

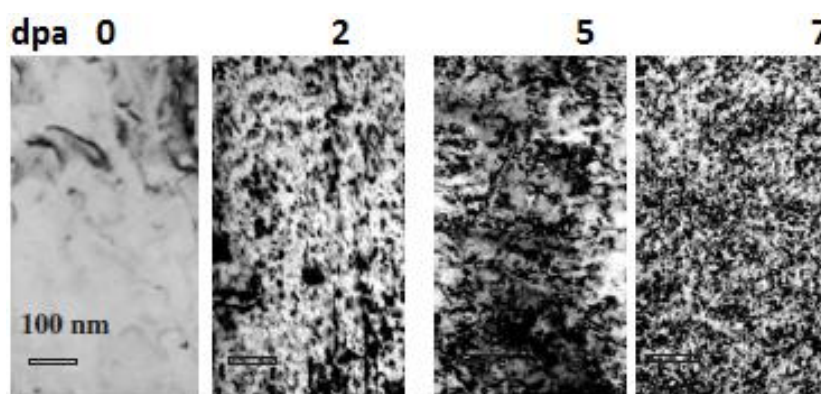


Figure 1.20 : Clichés MET montrant les boucles de dislocations de type <a> dans un alliage de Zircaloy-4 suivant différents niveaux d'endommagements avec des protons à 350°C. [Zu, 2005]

Les boucles <c> peuvent également être obtenues par irradiation aux protons à 350°C. Leur taille cumulée est, dans ces conditions, relativement proche de celle observée en réacteur. [Tournadre, 2013].

Une irradiation avec des ions lourds produit en revanche une forte densité de boucles <a> et <c> mais de taille beaucoup plus petite [Doriot, Document technique DEN confidentiel, 2012]. Nous retiendrons donc qu'une irradiation aux protons en température permet de simuler quantitativement la densité et la taille des boucles <a> et <c> observées en réacteur.

### 1.5.5.2 Evolution des précipités sous irradiation

#### 1.5.5.2.1 Zircaloy-4

Lors de l'endommagement par les neutrons, de nombreuses modifications microstructurales et chimique sont observées sur les précipités intermétalliques présents dans l'alliage Zircaloy-4.

##### 1) Amorphisation des phases de Laves

Les phases de Laves vont progressivement s'amorphiser en réacteur comme l'illustre la Figure 1.21. Après plusieurs cycles, ces précipités peuvent être complètement amorphes. Ce processus peut être reproduit en irradiant la matrice métallique par des ions à basse température mais dans ce cas, la totalité du précipité s'amorphise quasi-instantanément. Typiquement, les précipités sont complètement amorphisés au-delà de 0,1 dpa à basse température. [Motta, 1991][Pêcheur, 1993][Lefebvre, 1990].

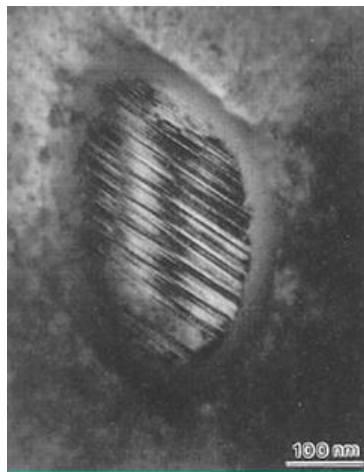


Figure 1.21 : Cliché MET d'un précipité de  $Zr(Fe,Cr)_2$  partiellement amorphisé après une année dans le cœur d'un réacteur à eau sous pression. [F. Lefebvre, 1989]

Il est également possible de simuler l'amorphisation progressive avec des protons à 350°C. [Zu, 2005]

##### 2) Dissolution du Fer

Un autre phénomène se produit au cours de la transformation cristallographique du précipité. En effet, le fer dans la zone amorphisée diffuse vers la phase  $\alpha$ -Zr diminuant ainsi sa concentration au sein du précipité ce qui augmente par conséquent celle de la matrice métallique. Par ailleurs, la taille des précipités diminue [Lefebvre, 1989]. Contrairement au cas précédent, ce phénomène est difficile à simuler avec des ions.



#### 1.5.5.2.2 M5®

A l'inverse de l'irradiation aux neutrons de l'alliage zircaloy-4, l'amorphisation progressive des phases de Laves  $Zr(Fe,Nb)_2$  de l'alliage M5® n'est pas toujours observée en REP [Doriot, 2015].

##### 1) Dissolution du Fer

De même que pour l'alliage Zircaloy-4, un appauvrissement rapide et dans des proportions importantes du fer des précipités intermétalliques  $Zr(Fe,Nb)_2$  a été mis en évidence par MET dans l'alliages M5® en réacteur. Du fait de leur rareté, l'enrichissement en fer de la matrice métallique est faible dans ce cas. Il est possible que ces précipités se transforment en précipités  $\beta$ -Nb au-delà d'un certain taux de combustion en réacteur. [Shishov, 2005]

##### 2) Précipitation d'aiguilles de $\beta$ -Nb

La concentration en solution solide du niobium dans la matrice est de l'ordre de 0,4%. Comme illustré sur le cliché MET de la Figure 1.22, une précipitation supplémentaire de phase  $\beta$ -Nb sous forme d'aiguilles très fines est observée sur des gaines de M5® sorties de réacteur. En conséquence, la concentration en Nb dans la matrice métallique diminue. Rappelons que la diminution de la teneur en Nb en solution solide dans la matrice métallique pourrait, selon M. Tupin *et al.* et V. Urbanic *et al.*, se traduire par une réduction sensible de la vitesse d'oxydation [Tupin, 2005][Urbanic, 1990][Jeong,2002].

D'autre part, les précipités  $\beta$ -Nb grossissent et leur concentration en Nb diminuent simultanément. Il est donc difficile de déterminer si, de ce fait, la matrice métallique sous irradiation s'enrichit en niobium en solution solide. [Doriot, 2015]

A ce jour, aucune expérience d'irradiation utilisant des ions n'a pu reproduire la précipitation de ces aiguilles de  $\beta$ -Nb et leur grossissement.

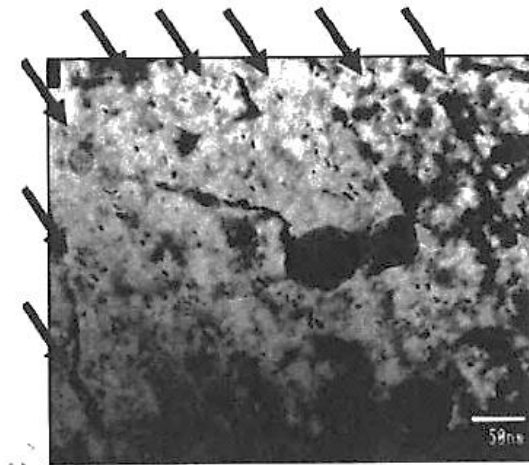


Figure 1.22 : Cliché MET des alignements d'aiguilles de  $\beta$ -Nb précipitant sous irradiation dans le Zr-1%Nb [Doriot, 05].



### 1.5.6 Effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse d'oxydation

#### 1.5.6.1 Irradiation aux neutrons

Dans les travaux de X. Iltis, des échantillons de Zircaloy-4 ont été pré-irradiés 1,2 et 3 cycles en réacteur expérimental puis ré-oxydés en vapeur d'eau à 400°C [Iltis, 96]. Il a été observé, lors de cette étude, une légère augmentation de la cinétique d'oxydation pour les matériaux pré-irradiés (accroissement d'environ 25%)

Il n'existe pas, à notre connaissance de donnée de la littérature comparant le comportement en corrosion entre un l'alliage M5® référence et un alliage M5® irradié aux ions ou sous irradiation neutronique. Cependant, V.F. Urbanic a mené des expériences montrant l'influence d'une pré-irradiation avec des neutrons sur la cinétique d'oxydation d'un alliage Zr-2,5%Nb [Urbanic, 90]. Notons que cet alliage, en plus de la phase  $\alpha$ -Zr et des précipités  $\beta$ -Nb, se compose d'une partie non négligeable de phase  $\beta$ -Zr riche en niobium en solution solide.

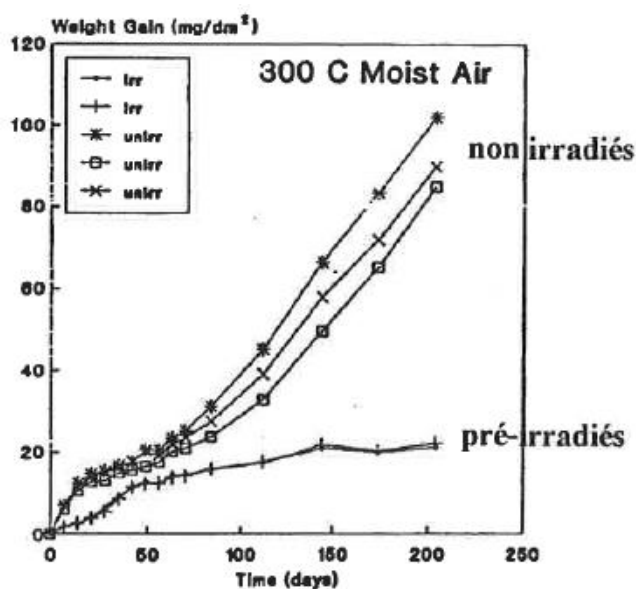


Figure 1.23 : Effet d'une pré-irradiation ( $7.10^{21}$  n/cm<sup>2</sup>) sur la cinétique d'oxydation de l'alliage Zr-2.5Nb en air humide à 300°C [Urbanic, 90].

Cette figure montre qu'une pré-irradiation neutronique de l'alliage Zr-2.5%Nb induit une diminution sensible de sa vitesse d'oxydation comparativement à celle du même alliage non irradié. Cet impact de l'irradiation est attribué, par l'auteur, à une diminution de la teneur en niobium en solution solide dans le métal en raison de la précipitation de très fines aiguilles de  $\beta$ -Nb.

#### 1.5.6.2 Irradiation avec des ions de l'alliage Zircaloy-4

D. Pêcheur a étudié l'influence de l'amorphisation des précipités sur la vitesse d'oxydation. Pour cela, il a irradié avec des ions He à basse température (-193°C) un alliage Zircaloy-4 avec des gros précipités jusqu'à 0,4 dpa d'endommagement nucléaire. Précisons que, contrairement à une irradiation avec des neutrons, l'irradiation ionique de la matrice n'induit pas de dissolution du fer des précipités amorphisés. Il a ensuite oxydé ces matrices irradiées en vapeur d'eau à

haute pression. La Figure 1.24 montre l'épaisseur d'oxyde formée en fonction du temps sur un alliage Zircaloy-4 irradié et vierge. [Pêcheur, 1993]

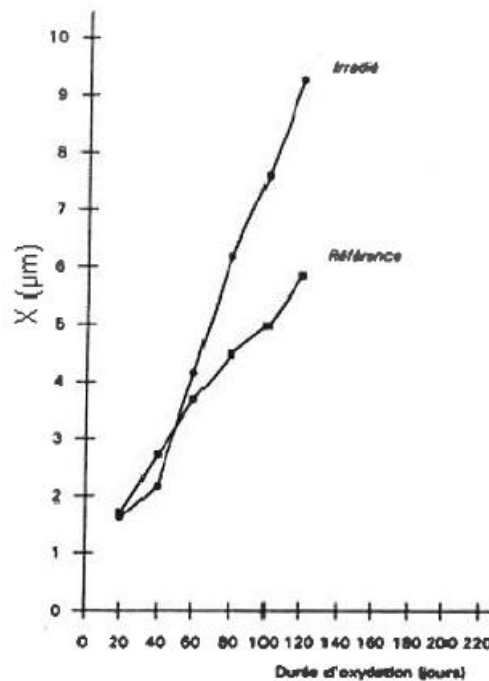


Figure 1.24 : Cinétiques d'oxydation du Zy4 à 400°C sous 100 bars de vapeur d'eau avec des gros précipités, réalisées sur un échantillon de référence et sur un échantillon irradié sur les deux faces aux ions hélium de 1,5 MeV à 0.4 dpa (pic d'implantation de l'hélium à 3 µm d'après SRIM).

Comme le montre la Figure 1.24, les dommages d'irradiation et/ou l'amorphisation des précipités de la matrice métallique engendrent un accroissement sensible de la vitesse d'oxydation, en vapeur d'eau, d'un facteur 2 environ. Par ailleurs, il a vérifié que dans ces conditions, les précipités ne se recristallisent pas au cours de l'oxydation (400°C).

### 1.5.7 Effet de l'irradiation de l'oxyde

Les effets d'irradiation de la zircone sont relativement bien connus car la zircone a été envisagée comme matrice de confinement des produits de fissions par le passé. Les défauts produits par irradiation dans les céramiques sont beaucoup plus complexes que ceux générés dans les métaux et sont responsables du changement de nombreuses propriétés, notamment de conduction électrique, ionique, thermique et mécanique du matériau.

#### 1.5.7.1 Zircone irradiée avec des neutrons

Dans le cas du Zircaloy-4, des études ont montré un accroissement de la diffusion du fer des précipités conduisant à des zones de ZrO<sub>2</sub> dopées (1% atomique) en fer en solution solide comparativement aux oxydes formés sur les matériaux non irradiés [Iltis, 95b] [Lefebvre, 97].

Sous irradiation, à haut taux de combustion, la germination de l'oxyde semble perturbée à l'interface métal/oxyde. L'orientation des grains serait de plus différente entre la croissance d'une couche sous irradiation en réacteur et celle formée hors irradiation [Iltis, 1995b].

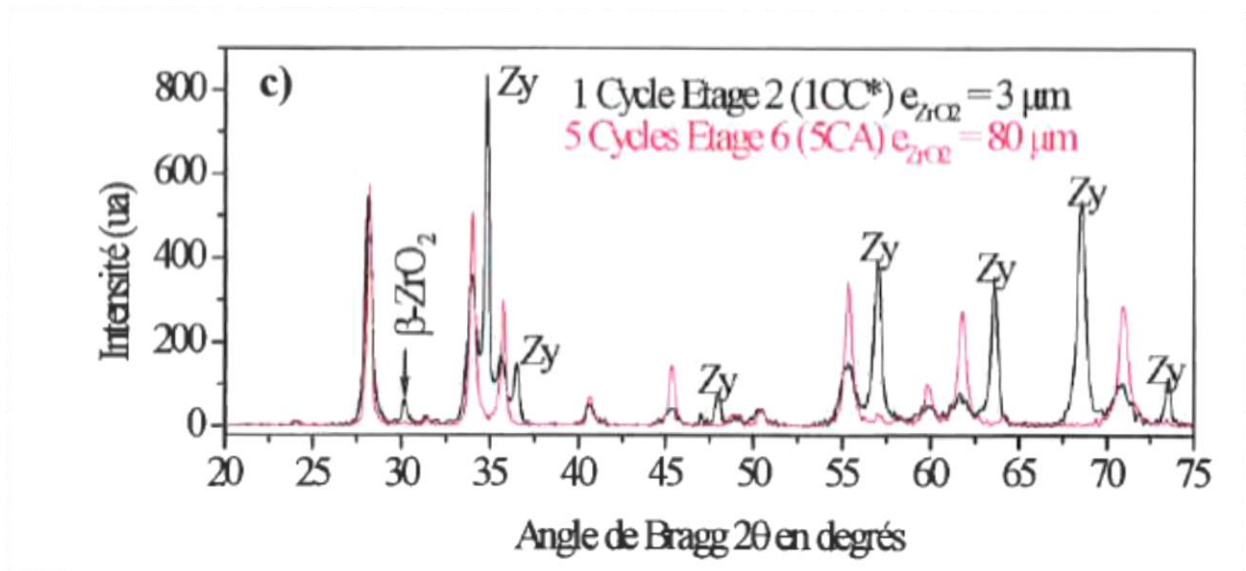


Figure 1.25 : Comparaison entre les diffractogrammes DRX de la couche d'oxyde d'un tronçon massif 1 cycle étage 2 et 5 cycles étage 6 venant de réacteur nucléaire [Gibert, 1999].

En réacteur, C. Gibert a montré malgré la difficulté expérimentale de mise en œuvre d'analyses DRX sur des tubes de Zy4 que vraisemblablement la proportion de phase quadratique sur la zone analysée diminuait avec le temps en réacteur et avec l'épaisseur d'oxyde. Sur une couche d'oxyde formée après 5 cycles en réacteur, la phase quadratique n'est plus visible sur les diffractogrammes. L'oxyde de surface étant le plus ancien, il est théoriquement aussi le plus endommagé. Cette information révèle que nous n'avons probablement pas de transition de phase  $\alpha\text{-ZrO}_2 \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$  en réacteur comme cela peut être observé par irradiation aux ions à des niveaux d'endommagement comparables. Hors irradiation, la concentration moyenne en phase quadratique dans un oxyde de 1,5  $\mu\text{m}$  est de 15% environ pour l'alliage Zircaloy-4, la majorité de la phase quadratique étant située au niveau de l'interface métal/oxyde. [Tupin, 2015]

#### 1.5.7.2 Types de défauts ponctuels créés dans la zircone stabilisée

Les études présentées dans ce paragraphe portent sur l'identification des différents défauts induits par irradiation aux électrons et aux ions d'un monocristal de zircone cubique dopée à l'yttrium (9.5% molaire). Les techniques d'analyses employées pour la caractérisation de ces défauts sont l'Electron Paramagnetic Resonance (EPR) et la Thermo-Stimulated Luminescence (TSL) [Costantini, 2013]. Précisons que dans ces céramiques, la concentration en lacunes anioniques est très élevée (plusieurs %).

##### 1) Défauts de type F

Les défauts de type F, produits par irradiation ionique, correspondraient, d'après J.M. Costantini, à des bilacunes d'oxygène simplement ionisées, soit un défaut complexe de type  $[V_o \cdot V_o^x]'$  dans la notation de Kröger-Vink. Ces défauts seraient principalement créés par cascades de déplacements (collisions nucléaires). De plus, en termes de stabilité thermique, ils se recuisent totalement pendant un traitement thermique isochrone de 30 minutes à 550 K sous vide (Figure 1.27).

## 2) Défauts de type T

Les défauts de type T seraient liés aux cations contrairement au cas précédent. Ils correspondraient à un cation de zirconium au degré d'oxydation de +3 associés à deux lacunes d'oxygène sur l'axe  $\langle 111 \rangle$  ce qui nous donne un défaut complexe de type  $[V_o^{\cdot\cdot}Zr_{Zr}^{\cdot\cdot}V_o^{\cdot\cdot}]^{\cdot\cdot\cdot}$  (le degré d'oxydation du zirconium dans la zircone étant habituellement de +4). Ce cation zirconium aurait, comme le montre la Figure 1.26, un nombre de coordination de 6 avec les atomes d'oxygène. Or, normalement, le nombre de coordination de l'atome de zirconium avec les atomes d'oxygène est de 7 dans le cas de la structure monoclinique et de 8 dans le cas de la structure quadratique et cubique.

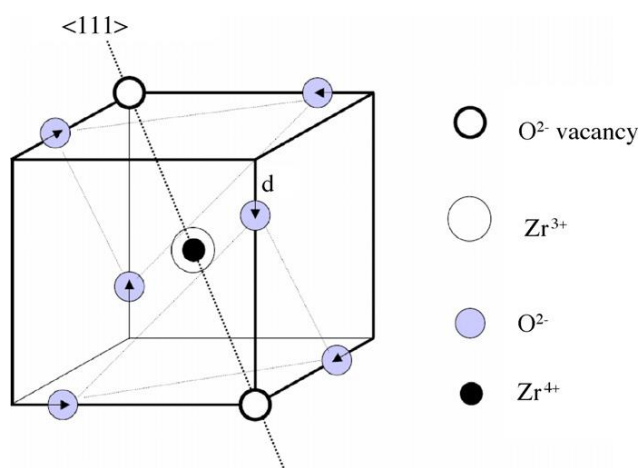


Figure 1.26 : Schéma d'un défaut de type T dans une maille de la zircone cubique. [Zu, 2007]

Ces défauts seraient principalement créés par interactions électroniques (excitations électroniques). D'après la littérature, à faible niveau d'endommagement de la zircone, ces défauts se recuisent totalement lors d'un traitement thermique isochrone à 550 K de 30 minutes. A haut niveau d'endommagement, ils se transformeraient en défauts ne comprenant plus qu'une lacune d'oxygène  $[Zr^{\cdot\cdot}V_o^{\cdot\cdot}]^{\cdot\cdot}$  et s'annihileraient alors pendant un traitement thermique de 30 minutes à 900 K [Costantini, 2013].

Ces défauts peuvent théoriquement, être créés en irradiant uniquement avec des électrons et des photons ionisants tels que les rayons X et  $\gamma$ .

La Figure 1.27 décrit l'évolution de la fraction normalisée des défauts de type F et T ( $N/N_0$ ) d'un monocristal de zircone cubique irradiée suivant différentes conditions en fonction de la température lors d'un traitement thermique de 30 minutes sous vide.

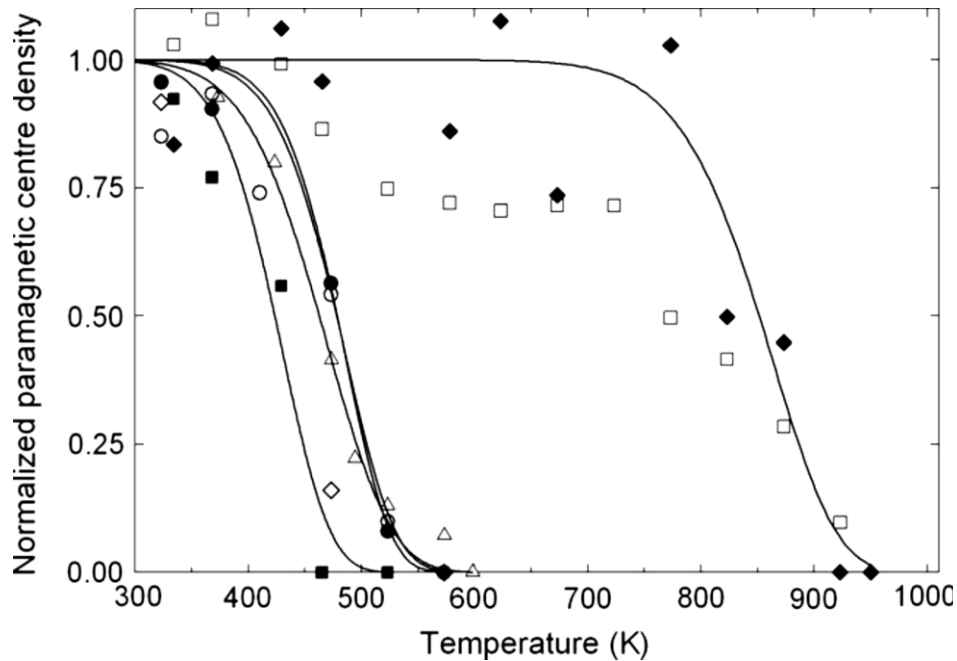


Figure 1.27 : Evolution de la densité normalisée des défauts de type F et T ( $N/N_0$ ) en fonction de la température d'un traitement thermique isochrone de 30 minutes sous vide selon différentes conditions d'irradiation aux électrons ; 1 MeV avec une fluence de  $9,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  : défauts de type T en triangle vide ; 1 MeV avec une fluence de  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  : défauts de type F en carré plein et défauts de type T en carré vide et losange plein ; 2 MeV avec une fluence de  $3,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  : défauts de type F en cercle plein et des défauts de type T en cercle vide.

Comme indiqué sur la Figure 1.27, en irradiant à haute fluence d'électron ( $10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ ), le recuit des défauts de type T s'effectue à plus haute température (750-900K au lieu de 500K pour les irradiations à basse fluence). Concernant les défauts de type F, la recombinaison de ces défauts est totale lors des traitements thermiques au-delà de 550K pendant 30 minutes et cela, quels que soient la fluence d'irradiation et le type de particule.

Il est important de retenir dans ces deux paragraphes qu'une irradiation de la couche d'oxyde, bien qu'elle génère des interstitiels, entraîne essentiellement des modifications sur le réseau lacunaire de la zircone.

### 1.5.7.3 Effet de l'irradiation ionique sur la structure cristalline

Comme l'illustre la Figure 1.28, la zircone monoclinique n'est pas stable sous irradiation ionique au-delà d'un niveau d'endommagement de 0,5 dpa à température ambiante. [D. Simeone, 2002][Mougel, 2001]

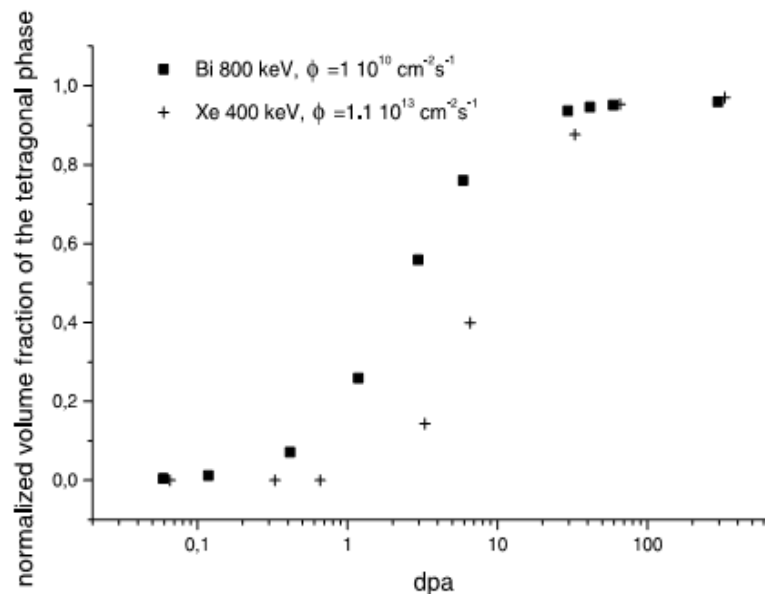


Figure 1.28 : Evolution de la proportion de phase quadratique déterminée par analyses DRX en fonction de l'endommagement par des ions xétons et bismuth d'une poudre de zircone monoclinique.

La phase monoclinique se transforme en effet en zircone quadratique au-delà de 0,5 dpa environ. Celle-ci se restaure après un traitement thermique de 550 K pendant 30 minutes sous air humide, des conditions relativement similaires au recuit des défauts de type F indiqué précédemment. Comme une forte concentration en lacunes est susceptible de stabiliser la phase quadratique, il est possible que les défauts de type F produits par cascades de collision soient responsables de cette transition de phase [Simeone, 2002]. Cox a émis, à juste titre, une critique concernant les conditions du recuit. Selon lui, la vapeur d'eau présente dans l'air humide catalyserait et donc favoriserait la transformation  $q\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  [Cox, 2005].

Des études par spectroscopie Raman ont montré par ailleurs que la transformation monoclinique-quadratique induite par irradiation est favorisée en présence de contraintes de compression [Schuster, 12].

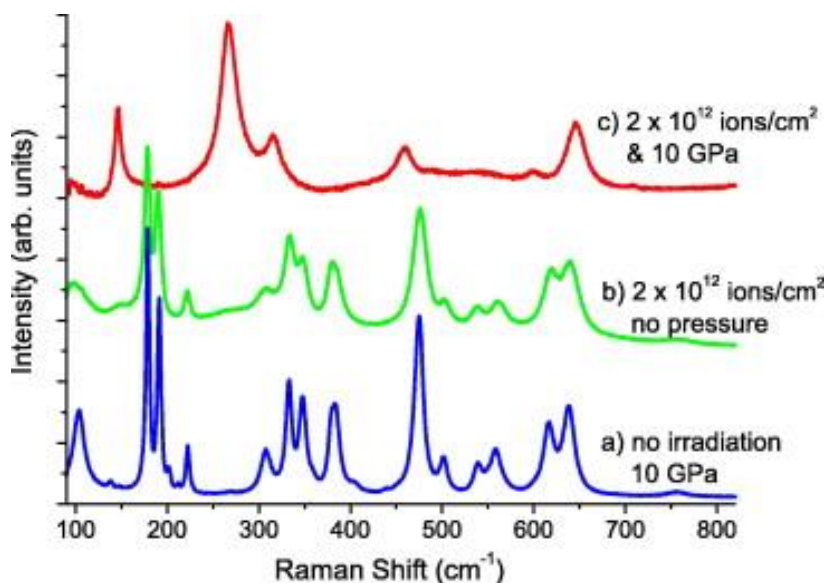


Figure 1.29 : Spectres Raman d'une poudre de zircone monoclinique suivant différentes conditions a) non irradiée mais sous contrainte b) irradiée avec des ions uranium sans contrainte c) irradiée et sous contrainte [Schuster, 12].



La Figure 1.29 indique clairement que pour une même fluence d'irradiation, la transition de phase  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow q\text{-ZrO}_2$  se produit sur le matériau en compression mais pas sur le matériau irradié non contraint. Cette transformation de phase est donc dépendante de la fluence d'irradiation, de la température et du niveau de contrainte mécanique dans la zircone.

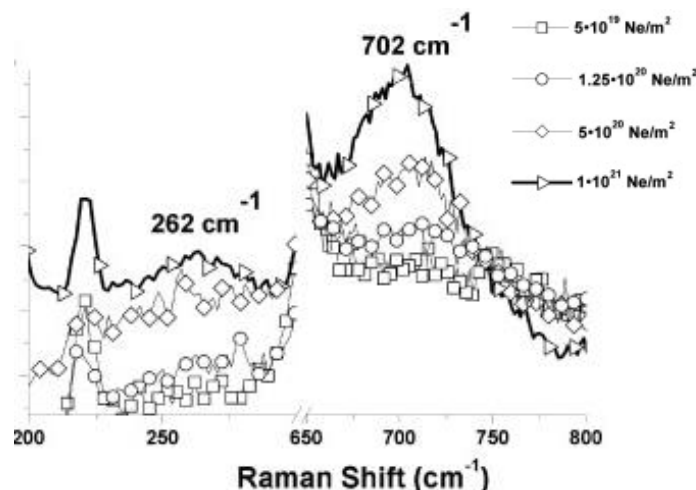


Figure 1.30 : Spectres Raman d'échantillons de zircone polycristalline irradiés avec des ions  $\text{Ne}^+$  de 150keV à des fluences comprises entre  $5.10^{15}$  et  $10^{17} \text{ Ne/cm}^2$  [Valdez, 08].

Comme le montre la Figure 1.30, pour des irradiations à hautes fluences d'une zircone monoclinique polycristalline ( $10^{17} \text{ ions/cm}^2$ ), deux nouvelles bandes de vibration apparaissent par spectroscopie Raman, une bande à 262 et 702  $\text{cm}^{-1}$  [Valdez, 08]. Aucune hypothèse concernant l'origine de ces deux bandes n'est formulée dans cet article. Ces deux bandes et la majorité des modifications visibles sur les spectres Raman après irradiation feront par la suite l'objet d'une étude approfondie.

### 1.5.8 Effet de l'irradiation avec des ions de la couche d'oxyde formée sur les alliages de zirconium sur la vitesse d'oxydation

Depuis 2009, plusieurs études sur l'effet de l'irradiation aux ions de la couche d'oxyde sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 et M5® ont été réalisées au SEMI [Tupin, 2015]. Le principe repose sur des oxydations séquentielles utilisant des marqueurs isotopiques. Pour étudier ces effets, une démarche originale a été mise en place. Il s'agit dans un premier temps de pré-oxyder les échantillons puis de les irradier et enfin de réaliser une exposition isotopique dans un milieu enrichie en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  suivie d'analyses SIMS des profils de D et  $^{18}\text{O}$  afin de déterminer les flux de diffusion des espèces après irradiation. Cette démarche est décrite en détail dans la référence suivante [Tupin, 2015].

#### 1.5.8.1 Irradiation de l'interface interne (< 0,5 dpa)

L'idée originelle était d'accroître significativement la concentration en lacunes d'oxygène à l'interface métal/oxyde par irradiation et augmenter par ce biais le gradient de concentration en lacunes dans la couche formée sur l'alliage Zircaloy-4 tout en se plaçant à un niveau d'endommagement inférieur au seuil de transition de phase  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow q\text{-ZrO}_2$  de la zircone. La modification du gradient en lacunes devrait entraîner une augmentation du flux en oxygène

dans la couche et par conséquent de la vitesse d'oxydation du matériau. Pour ce faire, des irradiations aux protons et aux ions hélium à des énergies respectivement de 250 et 700 keV ont été effectuées sur les plateformes JANNUS d'Orsay et de Saclay.

Après irradiation à haute fluence suivie d'une exposition isotopique, un accroissement significatif du flux de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  dans la couche d'oxyde formée sur le Zircaloy-4 est observé indépendamment de l'ion utilisé. Nous avons plus précisément une augmentation de la concentration surfacique et de la profondeur de pénétration en  $^{18}\text{O}$  dans la couche d'oxyde par rapport au matériau non irradié. Ensuite, et contrairement à ce dernier, pour l'alliage M5®, le flux, la profondeur de pénétration de l'oxygène dans l'oxyde et la concentration surfacique en  $^{18}\text{O}$  diminuent après irradiation. La vitesse d'oxydation après irradiation est donc moins élevée pour cet alliage. La Figure 1.31 et la Figure 1.32 présentent les profils SIMS de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  dans les couches formées respectivement sur l'alliage Zircaloy-4 et M5® après irradiations aux ions He de 700 keV.

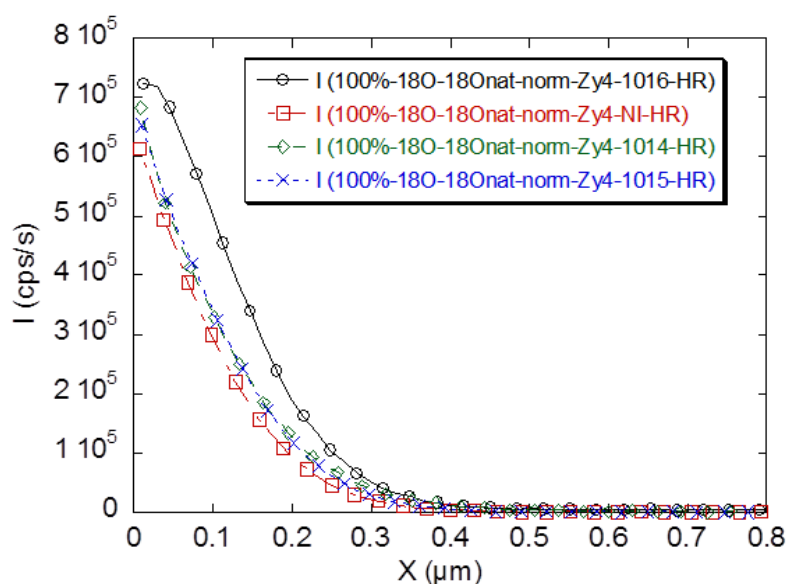


Figure 1.31 : Profils de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  dans les couches d'oxyde formées sur l'alliage Zy4 après irradiation de la couche d'oxyde avec des ions hélium de 700 keV à diverses fluences.

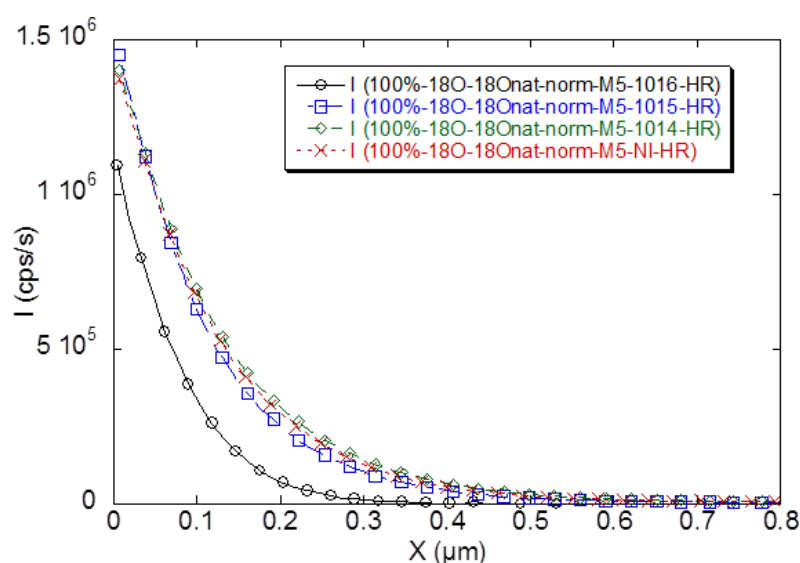


Figure 1.32 : Profils de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  dans les couches d'oxyde formées sur M5® après irradiation de la couche d'oxyde avec des ions hélium de 700 keV à diverses fluences.



### 1.5.8.2 Irradiation protons de l'interface externe (< 0,5 dpa)

Dans un deuxième temps, l'effet de l'irradiation de l'interface externe a été étudié avec des protons de faible énergie.

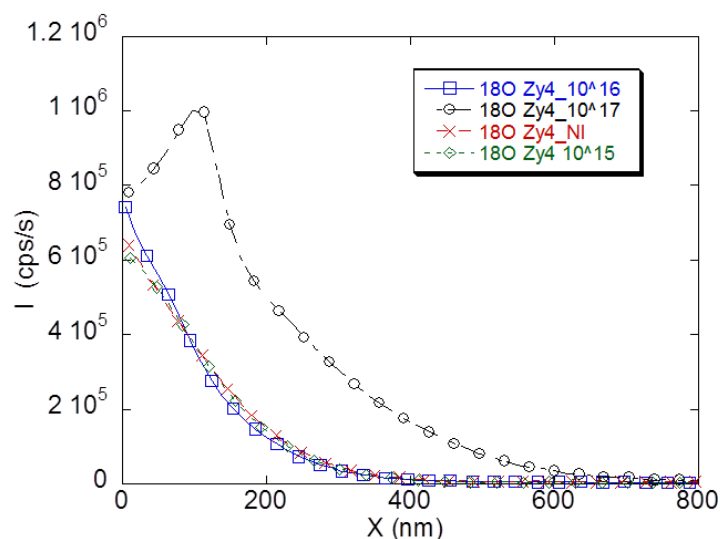


Figure 1.33 : Diffusion de l' $^{18}\text{O}$  dans un oxyde de 1,5 µm préformé en  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  sur l'alliage Zircaloy-4 puis irradié avec des protons de 10 keV après 24h d'exposition isotopique dans un milieu enrichi en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .

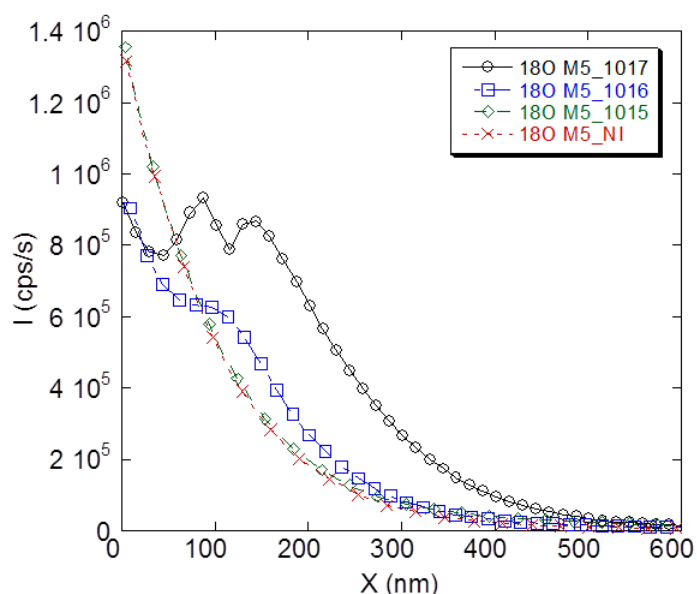


Figure 1.34 : Diffusion de l' $^{18}\text{O}$  dans un oxyde de 1,5 µm préformé en  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  sur l'alliage M5® puis irradié avec des protons de 10 keV après 24h d'exposition isotopique dans un milieu enrichi en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .

Comme l'illustre la Figure 1.33, la quantité d' $^{18}\text{O}$  incorporée dans la couche d'oxyde est nettement plus élevée pour l'échantillon de Zy4 irradié à forte fluence comparativement au matériau référence et aux échantillons irradiés avec des fluences moins élevées. Compte tenu de l'accumulation d' $^{18}\text{O}$  observée près de la surface de l'alliage Zy4 irradié à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ , cet isotope semble combler les lacunes produites au niveau de la zone d'endommagement. De plus, la profondeur de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  est nettement plus élevée sur l'échantillon irradié. Concernant l'alliage M5®, la Figure 1.34 montre que la profondeur de pénétration de l' $^{18}\text{O}$  croît avec la dose reçue. Ensuite, il est intéressant d'observer que la concentration surfacique en  $^{18}\text{O}$  diminue d'un tiers après irradiation comparativement à un matériau non irradié. Ces résultats prouvent que l'irradiation en sub-surface induit des

changements chimiques, électroniques ou microstructuraux dont les conséquences sont opposées d'un point de vue cinétique.

### 1.5.8.3 Irradiation uniforme de la couche d'oxyde avec des ions zirconium et hélium (< 0,5 dpa)

Dans ce cadre, des ions lourds ( $Zr^+$ ) et légers ( $He^+$ ) ont été utilisés pour générer des concentrations uniformes de défauts dans la couche. L'idée était d'étudier différents rapports de dépôt par interactions électroniques ( $S_e$ ) et par interactions nucléaires ( $S_n$ ) ( $S_e/S_n=1$  pour les ions Zr et  $S_e/S_n=500$  pour les ions He). A même niveau d'endommagement nucléaire, on observe des différences d'impact sur le flux de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Comme le montre la Figure 1.35, l'accroissement du flux de diffusion dans le cas de l'irradiation aux ions zirconium dans la couche formée sur le Zy4 (facteur 1,5 par rapport à un échantillon non irradié) est nettement plus faible que celui observé aux ions hélium (facteur de l'ordre de 3). Cet aspect sera de nouveau étudié en détail dans le cadre de cette thèse.

De plus, ces résultats ont conduit à des conclusions similaires à celles déduites de l'irradiation de l'interface interne de l'oxyde par les ions, en particulier, un accroissement du flux en  $^{18}O$  pour l'alliage Zircaloy-4 et, une diminution dans le cas de l'alliage M5<sup>®</sup> comme indiqué sur la Figure 1.35 et la Figure 1.36. La réponse du M5 à l'irradiation est une nouvelle fois opposée à celle observée sur le Zircaloy-4. Ce comportement singulier du M5 comparativement au Zircaloy-4 n'est évidemment pas sans lien avec les différences de mécanisme de corrosion décrites dans la littérature.

L'investigation de ces mécanismes de corrosion sera poursuivie dans le cadre de ces travaux.

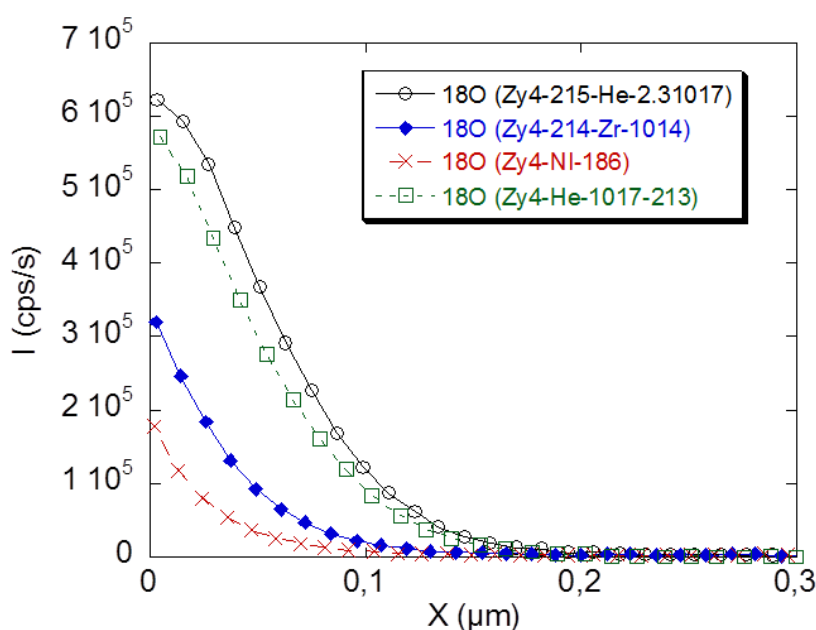


Figure 1.35 : Profils de pénétration de l' $^{18}O$  dans les couches d'oxyde formées sur l'alliage Zy4 après irradiation de la couche d'oxyde avec des ions hélium de 1,3 MeV à diverses fluences et zirconium de 1,5 et 4 MeV.

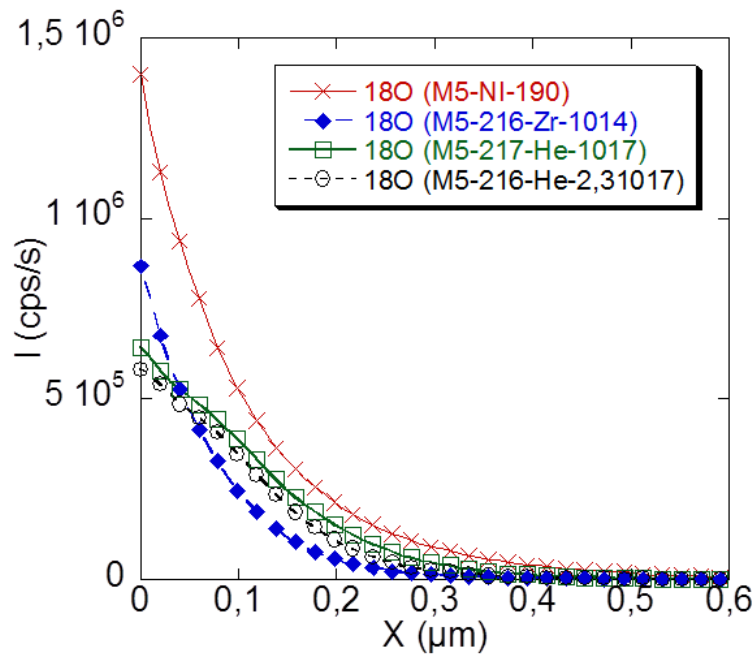


Figure 1.36 : Profils de pénétration de l' $^{18}\text{O}$  dans les couches d'oxyde formées sur M5<sup>®</sup> après irradiation de la couche d'oxyde avec des ions hélium de 1,3 MeV à diverses fluences et zirconium de 1,5 et 4 MeV.

#### 1.5.8.4 Effet de la transition de phase sur le flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde

A plus haut niveau d'endommagement (>1dpa), la zircone monoclinique se transforme en zircone quadratique [Simeone, 2002]. Les Figure 1.37 et Figure 1.38 décrivent l'évolution du rapport des flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde entre un matériau avec la couche d'oxyde irradiée comparativement au matériau référence et celle de la proportion en phase quadratique de la couche d'oxyde en fonction de l'endommagement nucléaire induit par des ions zirconium pour l'alliage Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup>.

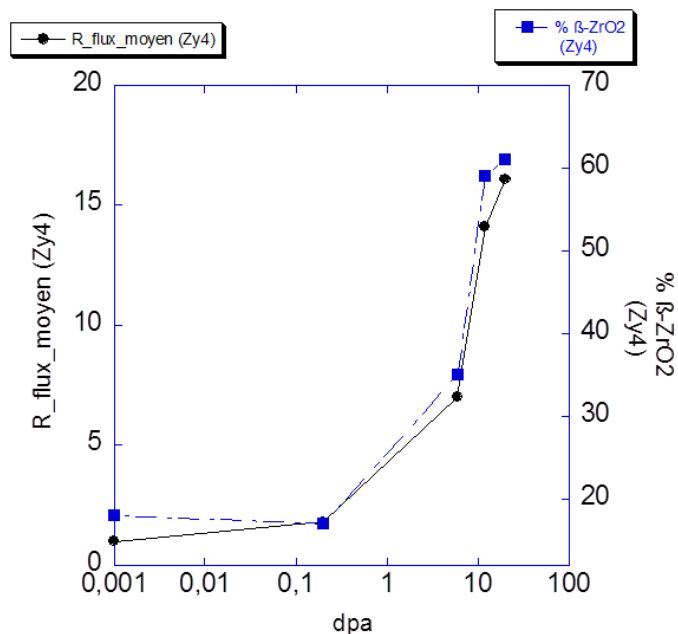


Figure 1.37 : Evolution du rapport des flux moyens de l'oxygène et de la proportion en phase quadratique dans la couche d'oxyde en fonction de l'endommagement nucléaire (dpa) par des ions zirconium pour l'alliage Zircaloy-4.

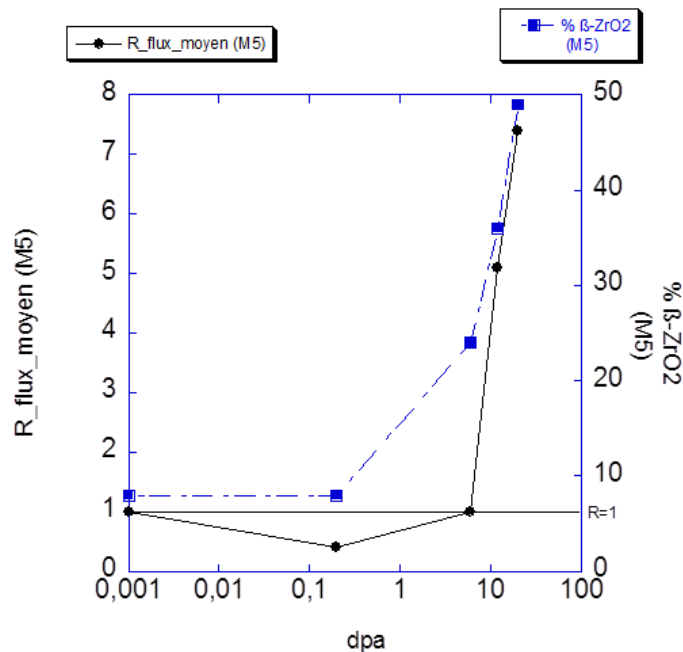


Figure 1.38 : Evolution du rapport des flux moyens de l'oxygène et de la proportion en phase quadratique dans la couche d'oxyde en fonction de l'endommagement nucléaire (dpa) par des ions zirconium pour l'alliage M5®.

Quel que soit le niveau d'endommagement, le flux de diffusion est toujours accru dans le cas de l'alliage Zircaloy-4. Cependant, à fort taux d'endommagement et ce, quel que soit le matériau, le flux augmente considérablement et semble corrélé à l'évolution de la proportion de phase quadratique. Concernant l'alliage M5® et pour un taux d'endommagement inférieur à environ 0,5 dpa, nous observons une diminution du flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde conformément aux résultats exposés précédemment.

En accord avec la littérature, lors de l'exposition isotopique en conditions REP, les couches d'oxyde avec une forte proportion en phase quadratique induite par irradiation se restructurent et retrouvent, après exposition en autoclave, une proportion en phase quadratique équivalente à une couche d'oxyde non irradiée (13% de phase quadratique). Finalement, il est difficile de déterminer si l'impact cinétique est dû à la proportion de phase quadratique ou à la transformation inverse  $q\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  lors de la restauration qui s'accompagne d'un accroissement de volume de 4 à 5%.

N. Bérerd a également étudié cet aspect. Il a irradié l'alliage Zircaloy-4 avec un faisceau de  $^{129}\text{Xe}$  à une énergie de 50 MeV et à un flux de  $2,6 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2/\text{s}$  au cours d'oxydation à 480°C et 280°C sous faible pression partielle d'oxygène. Il a déterminé avec ces analyses que la vitesse d'oxydation de l'alliage n'était plus dépendante de la température et que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche était 10 fois supérieur à celui évalué hors irradiation. Lors de ces expériences, les couches d'oxyde contenaient des proportions élevées de phase quadratique, d'environ 50% à 480°C et de l'ordre de 100% à 280°C. [Bérerd, 2003]

## 1.6 La radiolyse de l'eau

### 1.6.1 Phénomène de radiolyse de l'eau

En traversant le milieu primaire, les particules et les photons issus de la réaction de fission nucléaire peuvent interagir avec l'eau pour créer des espèces radiolytiques susceptibles de

réagir avec les matériaux du cœur. Deux tiers de la dose à l'origine de la radiolyse de l'eau provient du rayonnement gamma, le tiers restant provient des atomes de recul percutés par les neutrons. En d'autres termes, ces atomes génèrent par décélération dans la matière le dernier tiers de la dose responsable de la radiolyse.

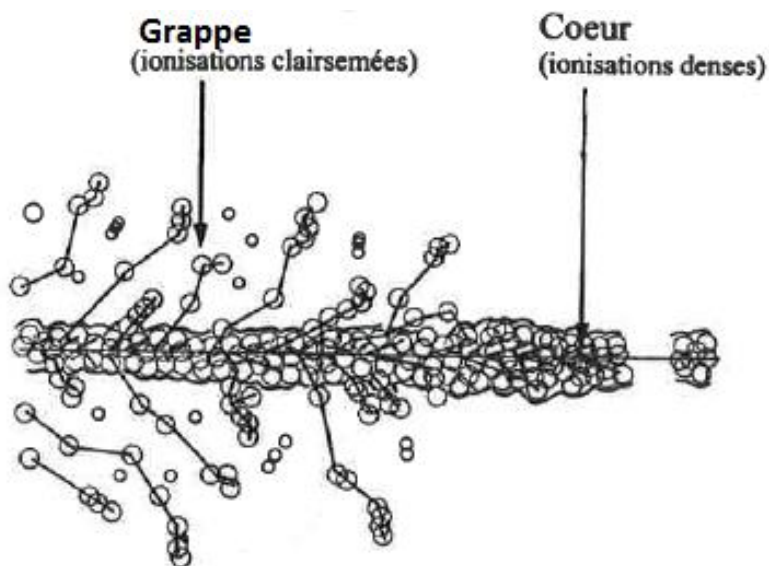


Figure 1.39 : Schéma de la trace d'ionisation laissée par le passage d'une particule chargée dans de l'eau, le schéma représente le cœur de l'ionisation et les différentes grappes d'ionisation secondaire.

La Figure 1.39 décrit la décélération d'une particule ionisante dans un milieu aqueux. Deux parties se distinguent :

- 1) Une partie centrale proche du chemin emprunté par la particule ionisante où la densité d'ionisations est très élevée,
- 2) Des grappes où les ionisations sont plus dispersées et sont générées par des particules ionisées ou excitées de second ordre.

En fonction du Transfert d'Énergie Linéaire (TEL en eV/nm/particule), le ratio énergétique grappes/cœurs varie fortement. En effet, pour un faible TEL, les ionisations sont principalement clairsemées sous forme de grappes espacées comme pour le cas de la radiolyse de l'eau par des électrons. Pour un TEL élevé, les ionisations sont denses autour de la trace de la particule chargée sous forme d'un cœur dense comme dans le cas de la radiolyse de l'eau par des ions de plusieurs centaines de MeV. [Mozumder, 1999]

La radiolyse de l'eau est constituée de trois étapes très brèves :

- 1) Une étape physique,
- 2) Une étape physico-chimique,
- 3) Une étape chimique (hétérogène et homogène).

La Figure 1.40 décrit les différentes étapes de transformation d'une molécule d'eau soumise à une irradiation par une particule ionisante (tel qu'un électron) en fonction du temps.

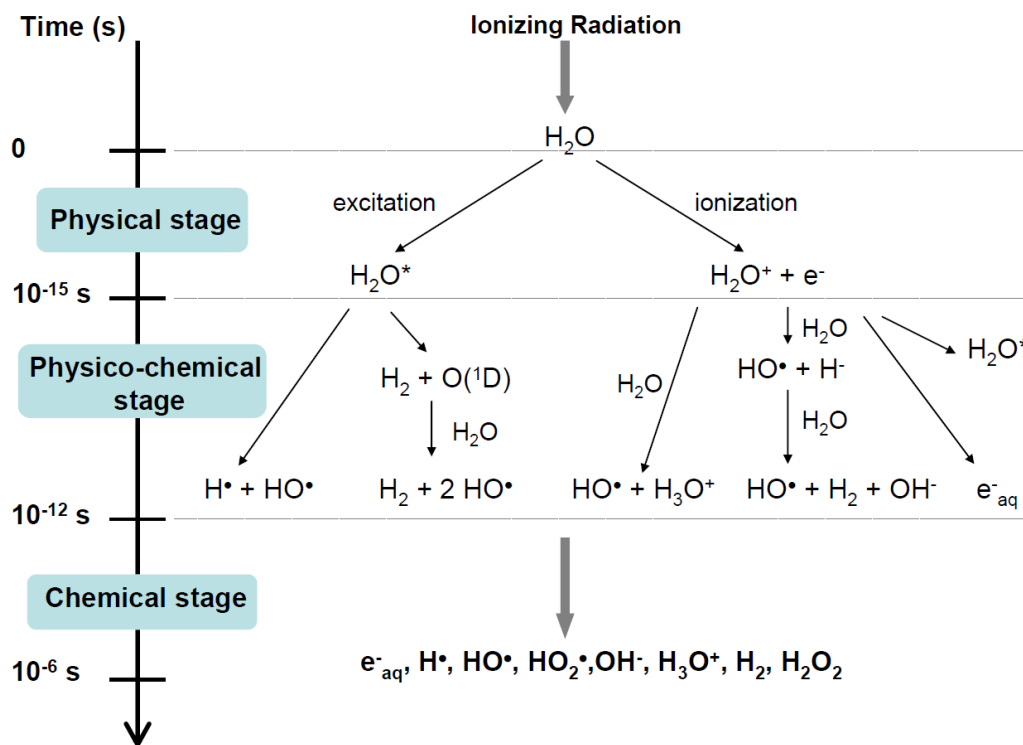
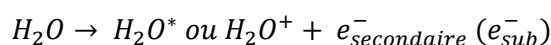


Figure 1.40 : Chronologie d'apparition des différentes espèces issues de la radiolyse de l'eau. [Wasselin, 2000][Le Caër, 2011]

Les étapes du mécanisme de radiolyse sont détaillées par la suite [Pastina, 1997][Billamboz, 2007][Guipponi, 1999].

#### 1.6.1.1 L'étape physique

L'étape physique débute juste après l'interaction entre l'électron et les molécules d'eau. Ceci correspond en fait à la formation de molécules excitées et de radicaux cations :

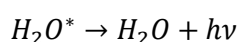


Lors de l'ionisation, les électrons produits sont appelés électrons secondaires [Frongillo, 1996]. Lorsque leur énergie devient inférieure au potentiel d'excitation de l'eau (7,4 eV), on l'appelle électron de subexcitation électronique.

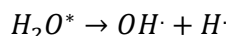
#### 1.6.1.2 L'étape physico-chimique

La désexcitation de la molécule  $H_2O^*$  peut s'effectuer selon différents modes :

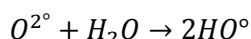
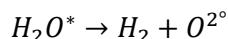
- Désexcitation radiative ne donnant pas de nouvelles espèces chimiques :



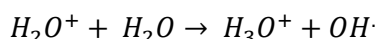
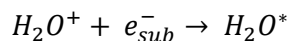
- Désexcitation par rupture homolytique qui mène à la production de radicaux  $H^\circ$  et  $HO^\circ$  :



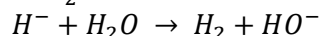
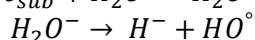
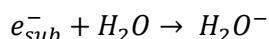
- Désexcitation par décomposition de l'eau en dihydrogène et radical  $O^{2^\circ}$  suivie de la réaction entre le radical et une molécule d'eau pour donner deux radicaux hydroxyles :



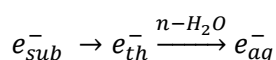
Le radical cation  $H_2O^+$  peut, quant à lui, se recombiner avec un électron de subexcitation pour redonner une molécule d'eau excitée. Si aucun électron de subexcitation ne se trouve à une distance suffisamment petite pour interagir avec le cation, il réagit donc avec une molécule d'eau plus proche pour donner un radical hydroxyle et un ion hydronium.



Pour finir, l'électron de subexcitation peut réagir avec les espèces chimiques dans son voisinage lesquelles vont réagir avec d'autres espèces et ainsi de suite...



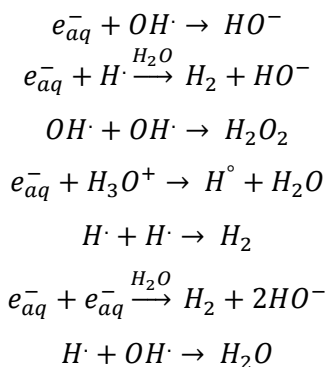
Si l'électron de subexcitation ne réagit avec aucune espèce chimique, il perd son énergie par collision avec des molécules d'eau jusqu'à atteindre une valeur d'environ 0,025 eV. On dit alors que l'électron est thermalisé. Ensuite, celui-ci se solvate par formation d'un agencement de molécules d'eau autour de lui. On l'appelle alors l'électron aqueux.



### 1.6.1.3 L'étape chimique

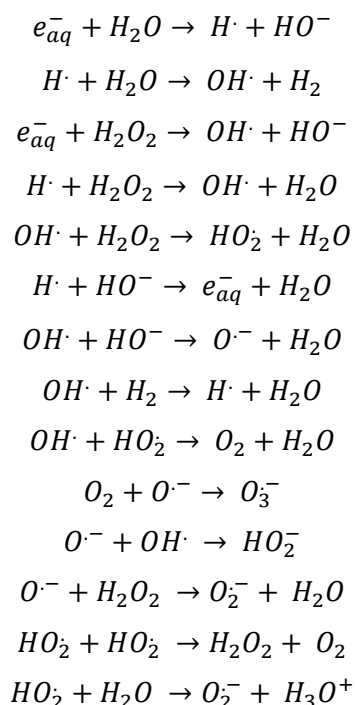
Les espèces issues des précédentes étapes se trouvent localisées dans des grappes indépendantes les unes des autres. La concentration de ces espèces n'est donc pas homogène dans l'ensemble de la solution. Ainsi, des réactions surviennent au sein même des grappes en fonction des espèces radiolytiques présentes. Ensuite, avec la diffusion de ces espèces dans le reste de la solution, les grappes se recouvrent et des réactions entre espèces provenant de grappes différentes sont possibles. L'étape chimique peut donc être divisée en 2 sous-étapes : l'étape de chimie hétérogène, lorsque les grappes sont indépendantes et l'étape de chimie homogène lorsque les concentrations en espèces radiolytiques peuvent être considérées comme homogènes sur l'ensemble de la solution.

- L'étape de chimie hétérogène se déroule dans les zones à forte concentration en espèces radiolytiques et met majoritairement en jeu des réactions de recombinaison :



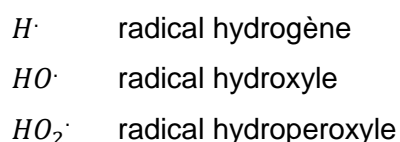
Les espèces présentes au terme de cette étape sont appelées espèces primaires.

- Lors de l'étape de chimie homogène, toutes les espèces primaires peuvent se rencontrer et réagir entre elles. Les réactions vues précédemment dans l'étape de chimie hétérogène surviennent aussi dans l'étape homogène :

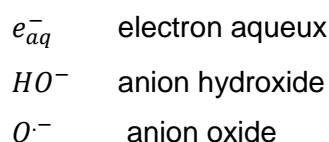


L'étape de chimie homogène fait donc apparaître un nombre important d'espèces réactives. Ainsi, on retrouve dans la solution les espèces suivantes :

- Des radicaux :



- Des espèces chargées:





$O_2^-$	anion superoxide
$O_3^-$	anion ozonide
$HO_2^-$	anion hydroperoxyde
$H_3O^+$	cation hydronium

- Des molécules:

$H_2$	dihydrogène
$O_2$	dioxygène
$H_2O_2$	peroxyde d'hydrogène

## 1.6.2 L'effet de la température

### 1.6.2.1. Les constantes de vitesse

**Tableau 1.3 : Liste des réactions de la radiolyse de l'eau pure ayant lieu au cours de l'étape de chimie hétérogène et/ou homogène. Les constantes de vitesse  $k$  sont en  $\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$  mesurées à 298K. A : facteur de fréquence et  $E_a$  : énergie d'activation en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  [Pastina, 1997].**

Réactions	A	$E_a$	Constante de vitesse
(R.1) $e_{ao}^- + H (+H_2O) \rightarrow H_2 + OH^-$	$2,5 \times 10^{13}$	16,3	$3,4 \times 10^{10}$
(R.2) $e_{ao}^- + e_{ao}^- (+2H_2O) \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$5,9 \times 10^{13}$	22	$5,5 \times 10^9$
(R.3) $e_{ao}^- + OH \rightarrow OH^-$			$3 \times 10^{10}$
(R.4) $e_{ao}^- + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$	$8,9 \times 10^{12}$	14,5	$2,3 \times 10^{10}$
(R.5) $e_{ao}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	$7,3 \times 10^{11}$	10,0	$1,3 \times 10^{10}$
(R.6) $e_{ao}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	$1,6 \times 10^{12}$	11,0	$1,9 \times 10^{10}$
(R.7) $e_{ao}^- + O_2^- \rightarrow O_2^{2-}$			$1,3 \times 10^{10}$
(R.8) $e_{ao}^- + H_2O \rightarrow H + OH^-$	$3,6 \times 10^6$	31,7	$1,0 \times 10^3$
(R.9) $OH + OH \rightarrow H_2O_2$			$5,5 \times 10^9$
(R.10) $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$8,5 \times 10^9$	14,0	$2,7 \times 10^7$
(R.11) $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$8,3 \times 10^{10}$		$3,9 \times 10^7$
(R.12) $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$			$1,1 \times 10^{10}$
(R.13) $OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$	$1,4 \times 10^{13}$	17,6	$1,1 \times 10^{10}$
(R.14) $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$			$3 \times 10^{10}$
(R.15) $H + H \rightarrow H_2$			$5 \times 10^9$
(R.16) $H + OH \rightarrow H_2O$			$7,0 \times 10^9$
(R.17) $H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	$3,7 \times 10^{10}$	16,4	$5,0 \times 10^7$
(R.18) $H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$			$2 \times 10^{10}$
(R.19) $H + O_2 \rightarrow HO_2$	$1,4 \times 10^{11}$	6,2	$1,2 \times 10^{10}$
(R.20) $H + OH^- \rightarrow e_{ao}^- + H_2O$	$1,3 \times 10^{14}$	38,4	$2,2 \times 10^7$
(R.21) $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$4,0 \times 10^9$	20,6	$9,8 \times 10^5$
(R.22) $HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$			$9,7 \times 10^7$
(R.23) $H_2O_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH$			0,5
(R.24) $O_2^- + H_3O^+ \rightarrow HO_2 + H_2O$			$5 \times 10^{10}$
(R.25) $O_2^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^- + O_2$			0,13
(R.26) $HO_2^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O_2 + H_2O$			
(R.27) $H_2O (+ H_2O) \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$			pK = 14
(R.28) $HO_2 (+ H_2O) \rightleftharpoons H_3O^+ + O_2^-$			pK = 4,8
(R.29) $H_2O_2 (+ H_2O) \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$			pK = 11,7

Le Tableau 1.3 résume une partie des réactions se produisant lors de la radiolyse de l'eau. On peut remarquer que les constantes de vitesse varient beaucoup d'une réaction à l'autre et que beaucoup de réaction sont en compétition les unes par rapport aux autres pour la consommation/production d'espèces radiolytiques.

### 1.6.2.2 Les rendements radiolytiques

Une grandeur fréquemment utilisée en radiolyse est le rendement radiolytique ( $g$ ) qui traduit la quantité d'espèces produites par unité de 100 eV d'énergie déposée dans le milieu.

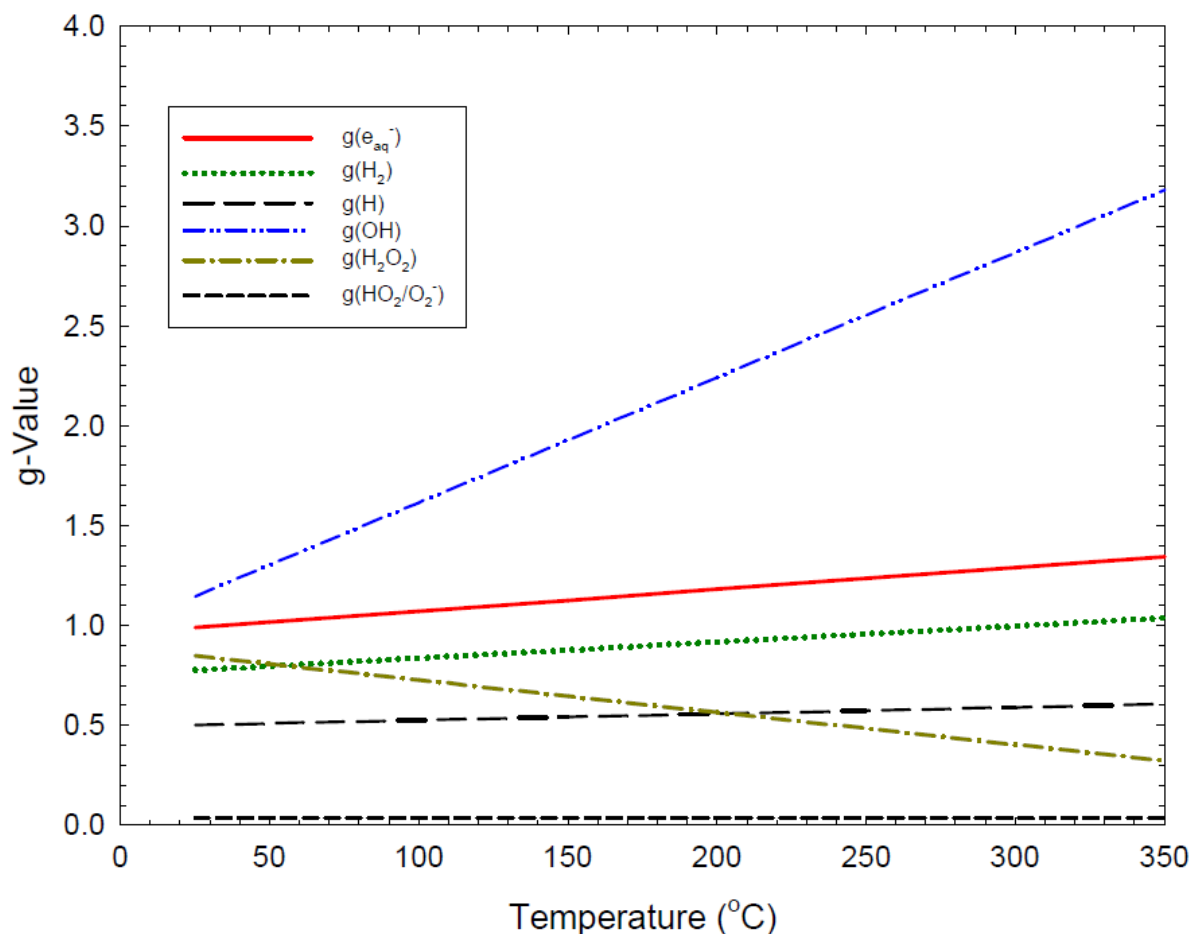


Figure 1.41 : Rendement (mol/J) des principales espèces radiolytiques par des neutrons rapides.

La Figure 1.41 décrit l'évolution du rendement radiolytique en fonction de la température pour les espèces majeures. On peut remarquer dans un premier temps que le rendement de l'espèce  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue en fonction de la température pour devenir relativement faible. En revanche, le rendement en  $\text{OH}^\cdot$  a plutôt tendance à augmenter. [Elliot, 2009]

### 1.6.3 La radiolyse dans les REPs

H. Stehle ainsi que V.F. Urbanic ont mis en évidence que la corrosion du Zircaloy est très influencée par le flux de neutrons rapides et la chimie de l'eau du circuit primaire. En présence d'oxygène dissous, en réacteur expérimental, la vitesse de corrosion, déterminée par prise de

masse, augmenterait d'un facteur variant de 5 à 10. Cette accroissement serait dû, d'après ces auteurs, à la radiolyse de l'eau du circuit primaire [Stehle, 75][Urbanic, 91][Salot, 96].

En revanche, l'ajout d'hydrogène initialement en solution permet de limiter la concentration des espèces radiolytiques les plus corrosives comme l'illustre la Figure 1.42.

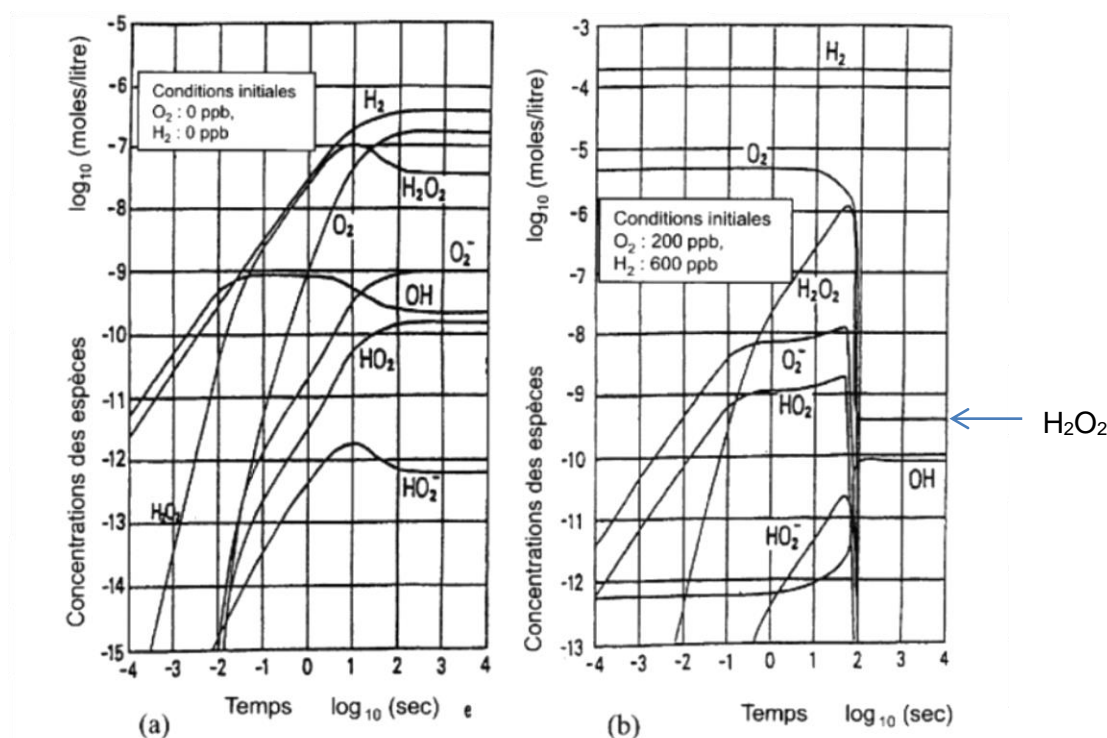


Figure 1.42 : Evolution des espèces radiolytiques en fonction du temps en réacteur sans et avec présence de dihydrogène dissous initialement dans le milieu primaire. [IAEA, 98]

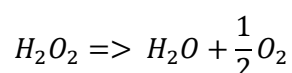
La Figure 1.42 décrit une simulation de l'évolution de la concentration de différentes espèces radiolytiques à 250°C sous irradiation continue. Nous voyons clairement ici qu'en présence de dihydrogène dissous, comparativement aux courbes sans dihydrogène et oxygène initialement, la concentration des espèces  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2^-$  et  $HO_2$  diminue nettement au bout de 100 secondes pour quasiment disparaître. Il subsiste ensuite, en concentration relativement faible, uniquement des radicaux libres  $OH^\bullet$ , du peroxyde d'hydrogène et du dihydrogène gazeux.

Ce phénomène est aussi appelé « empoisonnement du cycle d'Allen » [Allen, 1952]. L'excès de  $H_2$  va entraîner un excès de  $H^\bullet$  (R.11) qui vient réagir avec l'espèce  $O_2$  (R.19) pour former  $HO_2$  et ensuite créer l'espèce  $H_2O_2$  (R.18) puis  $H_2O$  et  $OH^\bullet$  (R.17).

## 1.6.4 Recombinaison des espèces radiolytiques

### 1.6.4.1 L'eau oxygénée, $H_2O_2$

Hiroki a montré que le peroxyde d'hydrogène est très réactif avec la surface de la zircone et se recombine rapidement et produit de l'oxygène suivant la réaction suivante [Hiroki, 2004] :



Malheureusement, il existe peu de valeurs dans la littérature des constantes de vitesse de recombinaison de la majorité des autres espèces radiolytiques en conditions REP. Typiquement, le temps de recombinaison du peroxyde d'hydrogène n'excède pas la dizaine de seconde à 250°C.

#### 1.6.4.2 La production de H<sub>2</sub>

Sous radiolyse, les groupements hydroxyles (–OH) en surface de la couche d'oxyde formée sur les alliages de zirconium peuvent se dissocier suivant les réactions : [Le Caër, 2011]



Et ensuite donner de l'hydrogène gazeux par recombinaison entre les deux radicaux hydrogènes :



#### 1.6.5 Effet de la radiolyse sur la corrosion

D'après Nishino, la radiolyse peut accélérer la dissolution surfacique de la zircone. La Figure 1.43 décrit les différentes étapes de dissolution de la zircone dans le milieu aqueux à 25°C avec la présence d'espèces radiolytiques.

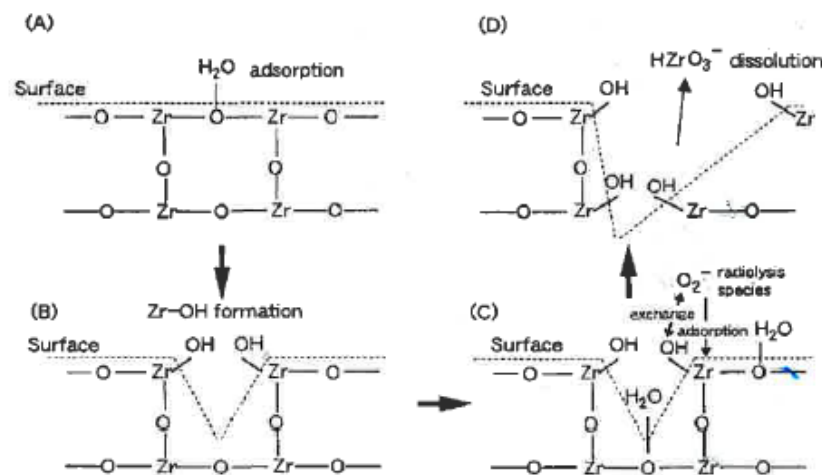


Figure 1.43 : Différentes étapes de dissolution de la zircone en présence de l'espèce radiolytique  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . [Nishino, 1997]

L'adsorption dissociative de l'eau à la surface de la zircone conduit à la formation de groupements hydroxyles (OH) en surface. Ensuite, les espèces radiolytiques tel que  $\text{O}_2^{\bullet-}$  réagiraient avec les groupements Zr-OH pour former  $\text{HZrO}_3^-$  soluble qui passerait ensuite en solution. D'après les travaux de Nishino, la dissolution de la zircone serait augmentée de 50% en présence d'un rayonnement ionisant. Enfin, C. Guipponi a montré que la concentration en

zirconium dans le milieu aqueux augmentait sous radiolyse [Guipponi, 2009] et cette augmentation serait liée à l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le milieu.

Un enrichissement superficiel en composés complexes à base d'étain sur la surface du Zircaloy-4 oxydé sous air humide en conditions de radiolyse a aussi été mis en évidence lors des travaux de thèse de Guipponi [Guipponi, 2009].

## 1.7 Bilan et objectifs

Comme indiqué précédemment, l'irradiation en réacteur modifie les trois composantes du système réactionnel :

- 1) La matrice métallique
- 2) La couche d'oxyde
- 3) Le milieu primaire

L'objectif de cette thèse est de déterminer l'influence de l'irradiation de ces éléments sur la vitesse de corrosion de l'alliage Zircaloy-4 et M5®.

- 1) Influence de l'irradiation de matrice métallique sur la vitesse de corrosion.

L'irradiation de la matrice métallique dans le cœur des réacteurs nucléaires engendre des modifications microstructurales, cristallographiques et chimiques décrites au cours de cette revue bibliographique et rappelées dans le Tableau 1.4. Nous allons donc essayer en utilisant des irradiations ioniques de reproduire, si possible séparément, chaque évolution micro- et nanostructurale observée en réacteur, notamment la présence des boucles <a>, l'amorphisation des précipités de Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>, l'enrichissement en Fer de la matrice métallique dans l'alliage Zircaloy-4 et la précipitation des aiguilles de β-Nb dans l'alliage M5®. Nous décrirons dans un premier temps les irradiations ioniques réalisées et leurs conséquences structurales. Puis nous étudierons l'impact cinétique de chacune de ces modifications afin de déconvoluer la part de chaque contribution sur la vitesse de corrosion.

**Tableau 1.4 : Principales modifications structurales des matrices en réacteur.**

	Neutrons
<b>Zy4</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Boucles de dislocation &lt;a&gt; (premier cycle)</li> <li>- Boucles &lt;c&gt; (au-delà de 5 dpa)</li> <li>- Amorphisation progressive des précipités intermétalliques</li> <li>- Enrichissement en fer de la matrice métallique</li> <li>- Appauvrissement en fer du précipité</li> </ul>
<b>M5®</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Boucles de dislocation &lt;a&gt; (premier cycle)</li> <li>- Boucles &lt;c&gt; (au-delà de 5 dpa)</li> <li>- Précipitation des aiguilles de β-Nb</li> <li>- Appauvrissement en niobium des précipités β-Nb</li> <li>- Accroissement de taille des précipités β-Nb</li> </ul>

Une ébauche de mécanisme de corrosion de la matrice endommagée sera également proposée. Enfin, nous discuterons des effets cinétiques de ces modifications sur la vitesse d'oxydation en réacteur.

## 2) L'influence de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse de corrosion.

A l'inverse des défauts et modifications générés dans le métal, les défauts d'irradiation dans l'oxyde sont principalement des défauts ponctuels méconnus. Peu de techniques d'analyse permettent de détecter et d'identifier ces défauts à l'échelle atomique. Nous savons néanmoins au travers de la revue bibliographique qu'il existe deux types de défauts, F et T, dans les zircons stabilisés irradiés et qu'il apparaît d'autres modes de vibration après irradiation ionique d'une zirconite monoclinique polycristalline. Par conséquent, les études présentées dans cette partie auront plusieurs objectifs :

- Confirmer la détection des défauts par spectroscopie Raman et déterminer quel type de défauts est à l'origine de ces nouveaux modes de vibration ;
- Déterminer, en faisant varier le rapport  $S_e/S_n$  avec différents types d'ions, l'effet cinétique de chaque type de défaut sachant que les défauts de type F sont générés principalement par cascades de déplacements et ceux de type T par interactions électroniques.
- Troisièmement, en réacteur, il existe une compétition entre le processus de production des défauts et celui d'annihilation. Pour étudier cet aspect, la stabilité des défauts induits par l'irradiation de la couche d'oxyde en conditions proches de celles des REP sera investiguée lors d'essais de réoxydation à long terme. Le lien entre l'évolution des défauts présents dans la couche d'oxyde et la vitesse d'oxydation pour l'alliage Zircaloy-4 sera également mis en évidence. De manière complémentaire, des irradiations à 320°C et à température ambiante seront comparées.
- Quatrièmement, il est observé, en réacteur, une forte désorientation des grains d'oxyde dans les couches irradiées comparativement aux couches d'oxyde références. Des analyses par micro-DRX synchrotron seront réalisées sur des coupes transverses d'échantillons irradiés et références pour étudier l'influence de l'irradiation sur la cristallographie des couches d'oxyde.
- Enfin, l'hydruration a un effet non négligeable sur la corrosion de l'alliage Zircaloy-4 en réacteur, notamment à haut taux de combustion. Pour apporter des éléments de réponse quantitatifs sur l'accélération « phase III » du Zircaloy-4, l'effet synergique de l'hydruration et de l'irradiation de la couche sur la vitesse d'oxydation du Zy4 sera étudié.

Un mécanisme d'oxydation avec une couche d'oxyde endommagée sera élaboré pour chaque alliage et l'influence de l'irradiation de l'oxyde en réacteur sera discutée.

## 3) La radiolyse dans le milieu primaire a-t-elle une influence sur la vitesse de corrosion ?

De nombreuses espèces chimiques métastables et très réactives sont générées par radiolyse de l'eau primaire telles que :  $H_2O_2$ ,  $HO^\bullet$  et  $H_2$ , les trois espèces les plus stables en conditions normales de fonctionnement des REP. En utilisant le faisceau d'électrons de 10 MeV de l'accélérateur ALIENOR au CEA / Saclay (DSM/IRAMIS), l'effet de la radiolyse de l'eau sera étudiée dans un autoclave dédié fonctionnant dans des conditions similaires à celles d'un REP. Nous essayerons de déterminer par spectroscopie d'impédance et expositions isotopiques si la radiolyse a un impact sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium. De plus, des analyses par ICP-AES des solutions après test de corrosion sous radiolyse seront effectuées pour estimer la dissolution de la couche d'oxyde sous radiolyse.

## **Chapitre 2 : Matériaux, essais de corrosion et expériences d'irradiation**

## 2.1 Matériaux

Les échantillons d'alliages de Zircaloy-4 et de M5® sont sous forme de plaquettes métalliques recristallisées d'environ 400 µm d'épaisseur fournis par AREVA CEZUS. Avant oxydation, ils subissent un polissage miroir de leurs surfaces. Le polissage de finition s'effectue avec une pâte diamantée contenant des grains de 0,25 µm de diamètre. Le protocole de polissage est disponible en annexe. La composition de ces alliages est disponible dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Composition chimique des alliages en pourcentage massique [Dali, 2007]

(%wt)	Zircaloy-4	M5®
Cr	0.107	0.005
Fe	0.22	0.035
Nb	<del>0.008</del>	1.03
O	0.126	0.13
Sn	1.46	<del>0.005</del>

## 2.2 Moyens et essais de corrosion

### 2.2.1 Essais en autoclave statique

Les oxydations s'effectuent dans des autoclaves statiques de 0,5 L. Les conditions d'oxydation sont de 360°C et 187 bars de pression d'eau liquide, soit une température légèrement supérieure à celle rencontrée dans les REP pour accélérer la cinétique d'oxydation et les processus de diffusion des espèces dans la couche. Les autoclaves mettent environ 50 minutes pour atteindre la température nominale de fonctionnement de 360°C et plusieurs heures pour redescendre à température ambiante.

L'eau est désaérée par barbotage avec de l'hélium avant oxydation. Sa composition est équivalente à celle du milieu primaire :

- 1) 1000 ppm massique de bore sous forme d'acide borique soit 5,7 g/L d'H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>,
- 2) 2 ppm massique de lithium sous forme de lithine soit 11,7 mg/L de LiOH.





Figure 2.1 : Photo d'un autoclave de 0,5 L

Les échantillons sont pesés systématiquement avant et après l'essai de corrosion avec une balance SARTORIUS MC 210P. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation est ensuite déduite de la prise de masse à partir de la formule 2.1 :

$$x(cm) = \frac{1}{2S} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{\Delta m}{M_{O_2}} \quad (\text{Eq 2.1})$$

avec  $x$  l'épaisseur de la couche d'oxyde formée (cm),  $S$  la surface d'une face de l'échantillon ( $cm^2$ ),  $M_{O_2}$  la masse molaire du dioxygène ( $32 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $M_{ZrO_2}$  la masse molaire de la zircone ( $123,2 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $\rho_{ZrO_2}$  la masse volumique de la zircone (monoclinique majoritairement) ( $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $\Delta m$  la variation de masse lors de l'essai (g).

Les courbes cinétiques d'oxydation sont *in fine* tracées à partir de ces données.

### 2.2.2 Essais et principe des expositions isotopiques

Cette opération est réalisée dans les autoclaves de 0,5 L présentés précédemment. L'objectif est de ré-oxyder dans un milieu enrichi en  $D_2O/H_2^{18}O$  (80/20%) un échantillon préalablement oxydé dans un milieu  $H_2^{16}O$  afin d'analyser par la suite les profils de diffusion des éléments  $^{18}O$  et  $D$  dans la couche d'oxyde par analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Ces analyses permettent de déduire à la fois la profondeur de pénétration, la concentration superficielle et le flux de diffusion de chaque espèce durant le temps d'exposition isotopique. Ces expérimentations nous renseignent donc sur les vitesses d'hydruration et d'oxydation (proportionnelles au flux de diffusion de  $D$  et de  $^{18}O$  dans la couche d'oxyde). Les expositions isotopiques sont réalisées avec les mêmes concentrations en lithine et en acide borique que durant l'étape de pré-oxydation. Elles se font généralement en 24h, durée pendant laquelle le transport de l'oxygène dans l'oxyde peut être considéré comme un processus de diffusion en régime transitoire dans un solide semi-infini. Il est alors possible de déterminer les coefficients de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

### 2.2.3 Cellule de radiolyse

Pour étudier les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium sous radiolyse, un autoclave dédié a été conceptualisé et fabriqué par la société SPG. Il a la particularité de disposer d'une fine membrane en inox de 3 mm d'épaisseur usinée dans la masse de l'autoclave. Cette membrane a pour vocation de laisser passer les électrons provenant d'un accélérateur. Une photo et un schéma en coupe de l'autoclave sont présentés sur la Figure 2.2.

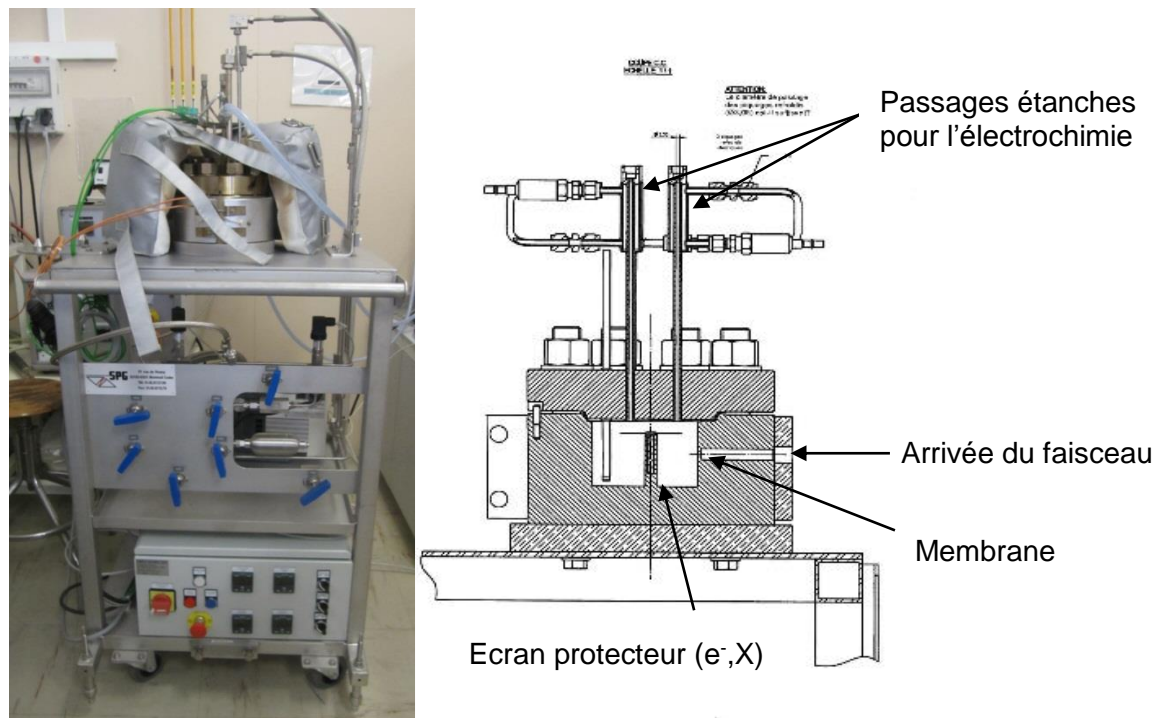


Figure 2.2 : Photo et schéma en coupe de la cellule de radiolyse. On peut voir la membrane sur la droite de la coupe de la cellule.

Les conditions expérimentales sont de 345°C et 153 bars de pression d'eau, un milieu aqueux analogue au milieu primaire (1000 ppm massique de B et 2 ppm massique de Li) auquel on ajoute une pression partielle de dihydrogène de 0,1 bar soit environ 50 cm<sup>3</sup>/kg. Les conditions maximales d'utilisation de la cellule sont plus basses que celles des autoclaves de 0,5 L car la résistance mécanique de la membrane ne permet pas de travailler dans des conditions de pression supérieures à 170 bars.

Les expérimentations sont de plus réalisées dans un milieu primaire enrichi en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O et en D<sub>2</sub>O afin de connaître *a posteriori* les profils de diffusion de ces espèces lors du processus de corrosion sous radiolyse.

Les échantillons sont positionnés parallèlement à l'axe du faisceau d'électrons pour diminuer au maximum l'irradiation de l'échantillon par les électrons et étudier ainsi exclusivement l'influence de la radiolyse à la surface sur la corrosion.

Un suivi *in situ* de l'oxydation sous radiolyse est effectué par des prises régulières de mesures électrochimiques, notamment en suivant le potentiel et les mesures de spectroscopie d'impédance. Des analyses de ce type ont déjà été réalisées sous radiolyse par R. Salot sur d'autres matériaux. [Salot, 1996]

D'autre part, l'autoclave possède deux compartiments séparés par une paroi en inox et tantale. Un des échantillons sera directement exposé au faisceau d'électrons alors que le second,

protégé des rayonnements par la paroi, est considéré hors faisceau. L'échantillon hors faisceau sera chimiquement exposé aux espèces les plus stables issus de la radiolyse de l'eau à température élevée.

En résumé, nous pourrions suivre *in situ* le potentiel et le comportement en corrosion de chaque échantillon en mesurant l'impédance de la couche et en analysant l'effet de la radiolyse sur les flux de diffusion des espèces dans la couche d'oxyde.

## 2.3 Simulations et moyens d'irradiation

### 2.3.1 Calcul des dommages ioniques - Code TRIM (Logiciel SRIM)

Avant toute irradiation, une simulation est effectuée avec le logiciel de simulation d'implantation ionique SRIM2008, un logiciel utilisant le code TRIM, TRAnsport of Ions in the Mater [Ziegler, 1977] (simulation Monte Carlo). Ce code permet de calculer le dépôt d'énergie par les interactions électroniques et nucléaires lors de la décélération d'un ion dans la matière. Ces simulations permettent de choisir l'ion, son énergie et la fluence d'irradiation en fonction de différents critères souhaités :

- 1) La localisation des dommages
- 2) Le niveau d'endommagement
- 3) Le dopage chimique.

Une donnée importante pour la réalisation de la simulation d'irradiation concerne l'énergie de déplacement des atomes de la cible. D'une manière générale, les valeurs varient d'un auteur à l'autre. Pour cette étude, l'énergie de déplacement d'un atome de zirconium dans la matrice métallique est de 25 eV et les énergies de déplacement d'un atome d'oxygène et de zirconium dans la zircone sont respectivement de 60 et 20 eV. [Simeone, 2002]

La quantité de dpa représente le nombre de fois qu'un atome de la cible s'est déplacé dans la zone endommagée. Elle est calculée en utilisant la formule suivante : [Pêcheur, 1993]

$$n_{\varphi}(dpa) = (n_{TRIM} * \varphi) \left( \frac{A}{\rho * N} \right) 10^8 \quad (\text{Eq 2.2})$$

Avec :

$n_{\varphi}$ , la quantité de dpa

$n_{TRIM}$ , le nombre de déplacement par atome (fourni par le logiciel SRIM nombre de déplacements.ion<sup>-1</sup>.Å<sup>-1</sup>)

$\varphi$ , la fluence en ions (ions.cm<sup>-2</sup>)

A, la masse molaire de la cible (g.mol<sup>-1</sup>)

$\rho$ , la densité de la cible (g.cm<sup>-3</sup>)

N, le nombre d'Avogadro.

Les limites d'utilisation de SRIM sont les suivantes :

- 1) Les calculs SRIM sont valables pour des particules ayant une énergie supérieures à quelques eV.
- 2) SRIM propose des simulations à 0 K et ne tient pas compte des recombinaisons / annihilations des défauts qui sont d'autant plus importantes que la température de la cible est élevée.
- 3) L'énergie de seuil de déplacement dépend fortement de l'orientation du cristal. Cette énergie est d'autant plus élevée que la direction d'éjection de l'atome est voisine d'une direction dense du cristal. Or, le logiciel SRIM ne permet de rentrer qu'une valeur de seuil de déplacement.

### *2.3.2 Calcul des dommages électroniques - Code Penelope (irradiations électroniques)*

Les simulations d'irradiation aux électrons sont réalisées avec le code PENELOPE (Monte Carlo). Ce code permet de quantifier le dépôt d'énergie (eV/nm/particule) effectué par un photon ou un électron lorsqu'il interagit inélastiquement avec un milieu. Cette valeur correspond en réalité au dépôt d'énergie par interactions électroniques qui peut être comparée aux résultats SRIM du dépôt d'énergie par les interactions électroniques ( $S_e$ ) des ions. Ces calculs ont notamment été effectués pour déterminer une fluence d'irradiation avec des électrons de 2,5 MeV de sorte à avoir un dépôt d'énergie dans la couche d'oxyde relativement identique à une irradiation ionique utilisant des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ . Les valeurs des interactions rayonnement / matière utilisées sont celles fournis par le logiciel lors de la simulation.

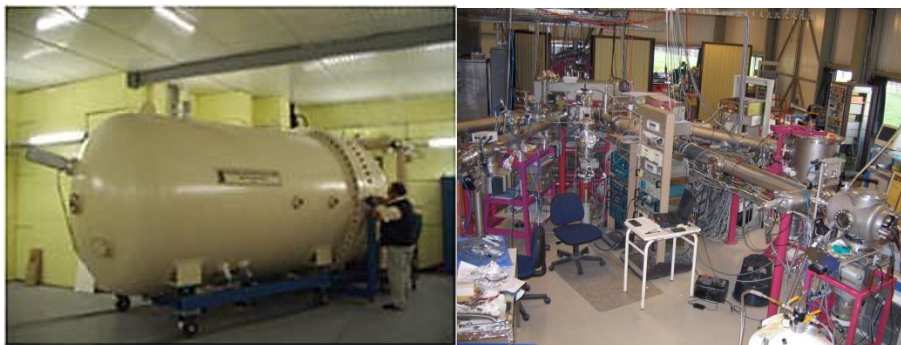
### *2.3.3 Plateformes JANNUS*

La plateforme de multi-irradiation JANNUS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation) se compose de deux dispositifs expérimentaux, les plateformes d'irradiation JANNUS Saclay (CEA / SRMP) et JANNUS Orsay (CNRS / CSNSM).

L'installation d'Orsay se compose d'un accélérateur tandem de 2 MeV (ARAMIS) et d'un implantateur de 190 keV (IRMA). Trois accélérateurs sont disponibles sur la plateforme de Saclay, un accélérateur type Pelletron de 3 MeV (EPIMETHEE), un accélérateur Van De Graaff de 2,5 MeV (YVETTE) et un accélérateur tandem de 2 MeV (JAPET). Sur cette installation, il est possible de réaliser des irradiations en utilisant simultanément les trois accélérateurs, c'est-à-dire une irradiation sous triple faisceaux.

Contrairement aux irradiations à JANNUS Orsay, les irradiations à JANNUS Saclay s'effectuent avec un angle d'incidence des ions de  $15^\circ$  par rapport à la normale.

Les irradiations sont réalisées sous ultra vide et peuvent être réalisées à des températures allant de  $-250^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ . En combinant tous les accélérateurs, la quasi-totalité des atomes composant la classification périodique des éléments peut être utilisée pour des irradiations et les niveaux d'endommagement peuvent atteindre les 100 dpa en une journée.



Figures 2.3 : Accélérateur JAPET du laboratoire JANNUS Saclay (CEA) et hall de travail du laboratoire JANNUS Orsay (CNRS)

### 2.3.4 Irradiations aux électrons (SIRIUS)

Des irradiations continues avec des électrons de 2,5 MeV ont été réalisées au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) avec l'accélérateur d'électrons Pelletron SIRIUS. L'objectif de ces irradiations est de créer uniquement, par irradiation, des défauts par interactions électroniques dans les couches d'oxyde (défauts de type T).

Les irradiations peuvent être réalisées à des températures allant de -250°C à 100°C sous 0,5 bar d'atmosphère contrôlée. Cette pression est relativement élevée pour limiter la surchauffe des échantillons lors de l'irradiation. L'installation peut fonctionner 24h/24 et atteindre des doses (fluences) en électrons relativement élevées. Dans notre cas, nous avons travaillé sous 0,5 bar d'hélium à température ambiante.



Figure 2.4 : Photo de l'accélérateur SIRIUS du LSI (polytechnique)

### 2.3.5 Accélérateur ALIENOR pour la radiolyse

L'accélérateur d'électrons linéaire ALIENOR se situe au CEA Saclay à l'Institut Rayonnement Matière de Saclay (IRAMIS). Les électrons ont une énergie de 10 MeV et sont émis par impulsions. La fréquence et la durée des paquets d'électrons sont limitées par la radioprotection de l'installation ; nous avons utilisé un régime d'impulsions de 10 ns avec une fréquence de 30 Hz ce qui permet d'atteindre des doses de l'ordre du MGy en 1 heure. La cellule de radiolyse est placée à la sortie de l'accélérateur pour les expériences de radiolyse.



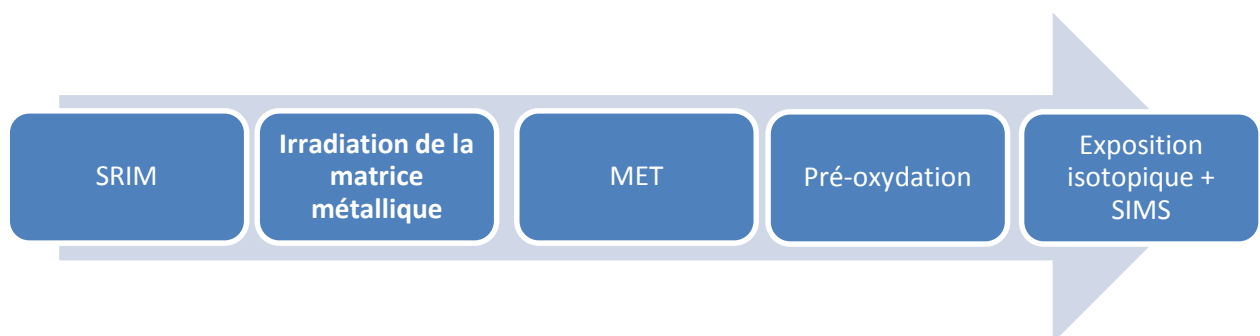
Figure 2.5 : Photo de l'accélérateur ALIENOR (CEA/DSM)

## 2.4 Effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium

L'objectif des irradiations qui suivent est de déconvoluer la part des boucles de dislocation de celle de l'amorphisation des précipités et de l'enrichissement en fer de la matrice métallique sur la corrosion des alliages de zirconium. Pour cela, des conditions d'irradiation ont spécialement été choisies pour :

- tout d'abord, générer des dommages d'irradiation exempts de toutes autres modifications
- puis, générer des dommages dus à l'irradiation ainsi que l'amorphisation des précipités intermétalliques
- pour finir, générer des dommages dus à l'irradiation ainsi que l'amorphisation des précipités et enrichir en fer de la matrice métallique.

### 2.4.1 Démarche expérimentale



L'étude de l'effet de l'irradiation de la matrice métallique se décompose en 6 étapes:

- 1) Une simulation de l'irradiation avec le logiciel SRIM2008.
- 2) L'irradiation proprement dite sur une des installations (JANNUS Orsay, JANNUS Saclay).
- 3) L'analyse de la microstructure de la matrice métallique en utilisant la microscopie électronique en transmission avec la fabrication préalable de lames minces par



polissage ionique PIPS (Precision Ion Polishing System) ou par usinage FIB (Focused Ion Beam).

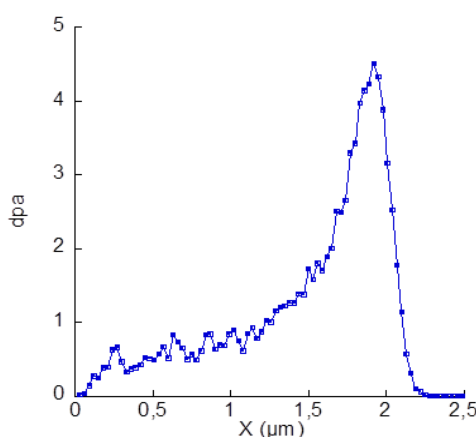
- 4) Une pré-oxydation en conditions représentatives de celles des REP, dans des autoclaves, en suivant par prise de masse l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour atteindre environ 1,5  $\mu\text{m}$ .
- 5) Une exposition isotopique de 24h en  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{D}_2^{16}\text{O}$  (20/80%) réalisée sur les échantillons suivie d'une analyse SIMS pour mesurer la diffusion de l' $^{18}\text{O}$  et du deutérium dans la couche.
- 6) L'oxydation à plus long terme des échantillons dans les autoclaves avec suivi de l'épaisseur d'oxyde par prise de masse (au-delà de 1,5  $\mu\text{m}$ ).

## 2.4.2 Plan des expériences

Les différentes expériences d'irradiation réalisées dans cette partie sont résumées dans le Tableau 2.2. Les objectifs de chaque irradiation sont décrits par la suite.

**Tableau 2.2 Tableau des expériences d'irradiation effectuées sur la matrice métallique.**

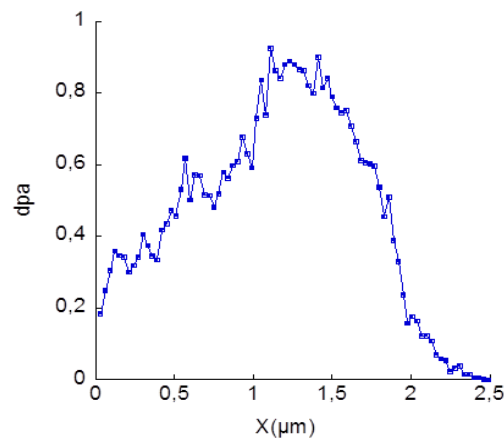
Ions	Accélérateur	Energie	Température	Fluence (ion/cm <sup>2</sup> )	Flux moyen (ions/cm <sup>2</sup> /s)	Dpa	Débit de dose (dpa/s)	Alliages	Objectif
H <sup>+</sup>	ARAMIS	300 keV	350 °C	10 <sup>18</sup>	8.10 <sup>13</sup>	4.9 Au pic d'implantation	3,9.10 <sup>-4</sup>	Zy4 et M5 <sup>®</sup>	Dommages
Zr <sup>+</sup>	JAPET	6 MeV	20 °C	4.10 <sup>14</sup>	2,5.10 <sup>10</sup>	0.9 Au pic d'implantation	5,6.10 <sup>-5</sup>	Zy4 et M5 <sup>®</sup>	Dommages + amorphisation des précipités
Fe <sup>+</sup>	EPIMETHEE	1 MeV	20 °C	2,5.10 <sup>15</sup> et 5.10 <sup>15</sup>	4,3.10 <sup>11</sup>	0.6 et 1.3 Au pic d'implantation	1,1.10 <sup>-4</sup>	Zy4	Dommages + amorphisation des précipités + enrichissement de la matrice métallique en fer



**Figure 2.6 : Simulation du profil d'endommagement de la matrice métallique irradiée avec des protons de 300 keV à 350°C et une fluence de 10<sup>18</sup>/cm<sup>2</sup> (simulation SRIM)**

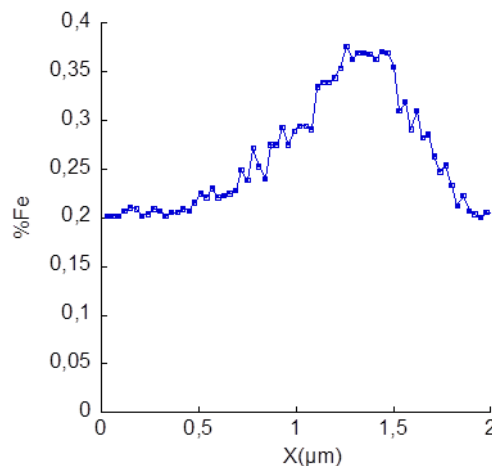
L'irradiation en température avec des ions H<sup>+</sup> a pour but de simuler une irradiation plus représentative de l'irradiation neutronique dans le cœur des réacteurs en termes de densité et de taille des boucles de dislocation. L'objectif est d'introduire des dommages nucléaires et de former des boucles de dislocations dans les deux matériaux. Les phases de Laves ne doivent

théoriquement pas s'amorphiser ou seulement partiellement. Dans ces conditions d'irradiation, il est possible également que la précipitation d'aiguilles de  $\beta$ -Nb soit observée dans l'alliage M5®. [Source confidentielle, document technique CEA]



**Figure 2.7 : Profil d'endommagement de la matrice métallique irradiée avec des ions zirconium de 6 MeV à une fluence de  $5 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$ .**

L'irradiation à température ambiante avec des ions  $\text{Zr}^+$  a pour but d'amorphiser totalement les précipités intermétalliques  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  de l'alliage Zircaloy-4 et les phases de Laves  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Nb})_2$  de l'alliage M5® tout en introduisant des dommages balistiques dans la matrice métallique à hauteur de 1 dpa maximum au pic d'implantation.



**Figure 2.8 : Profil d'enrichissement en fer de la matrice métallique par implantation de  $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  ions fer avec une énergie de 3 MeV.**

L'irradiation avec les ions  $\text{Fe}^+$  a pour objectif principal d'enrichir en fer la phase  $\alpha$ -Zr de l'alliage Zircaloy-4 uniquement. La concentration en Fer évoluerait de 0,2 à 0,3 % pour la fluence en ions la plus faible et à 0,4% massique pour la fluence la plus élevée dans la zone d'implantation. Cette implantation en  $\text{Fe}^+$  devrait également se traduire par une amorphisation des précipités et un endommagement maximal de 1,3 dpa au pic d'implantation pour la fluence la plus élevée. Cette irradiation n'a pas été effectuée sur l'alliage M5® car la quantité de phases de Laves  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Nb})_2$  étant très faible pour cet alliage, l'enrichissement en fer de la matrice métallique venant de ces précipités par irradiation neutronique en réacteur est négligeable. L'objectif de ces irradiations est donc de simuler à la fois l'amorphisation des précipités intermétalliques, l'endommagement et l'enrichissement en fer de la matrice métallique.

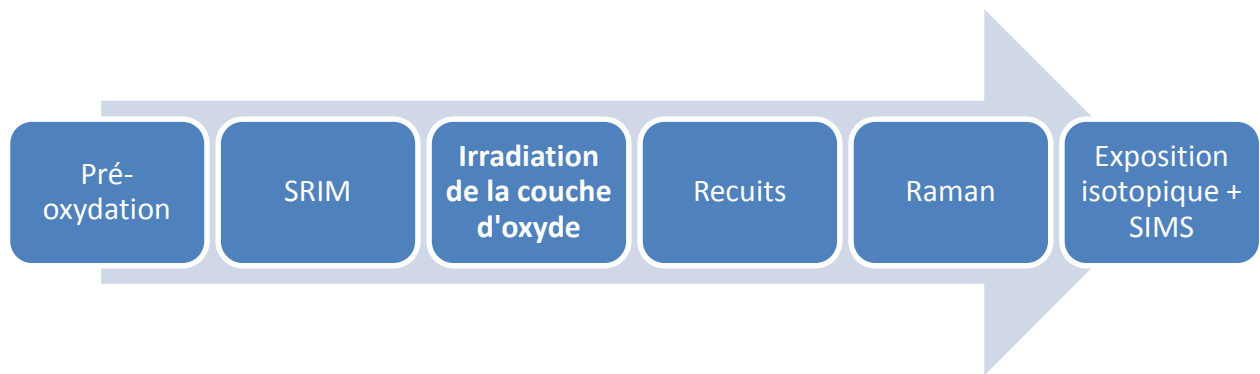


## 2.5 Effet de l'irradiation de l'oxyde sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium

Les objectifs de ces expérimentations sont de déterminer d'une part l'influence respective des défauts de type F et T générés dans l'oxyde par l'irradiation et de déterminer si les modifications sont dépendantes d'un gradient d'endommagement ou des défauts dans le volume de la couche d'oxyde. Tout d'abord, une étude sera réalisée par spectrométrie Raman pour détecter les dommages d'irradiation par les ions dans les couches d'oxyde formées sur les alliages de zirconium.

### 2.5.1 Démarche expérimentale

La démarche utilisée a été reprise de travaux antérieurs [Tupin, 2015]. Il a cependant été ajouté une étape de caractérisation des couches d'oxyde irradiées par spectroscopie Raman pour suivre l'endommagement.



L'étude de l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde se décompose en 7 étapes :

- 1) Pré-oxydation en conditions représentatives de celles des REP dans des autoclaves en suivant par prise de masse l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour atteindre environ 1,5  $\mu\text{m}$ .
- 2) Simulation de l'irradiation avec le logiciel SRIM2008.
- 3) Irradiation dans une des installations (JANNUS Orsay, JANNUS Saclay ou SIRIUS au LSI).
- 4) Réoxydation (recuit) de 24, 48 et 240 h en conditions REP après l'irradiation.
- 5) Caractérisation de l'endommagement de la couche d'oxyde par spectroscopie Raman, MET et  $\mu$ -DRX synchrotron.
- 6) Exposition isotopique de 24 h et analyse SIMS pour mesurer la diffusion de l' $^{18}\text{O}$  et du deutérium pour nous renseigner respectivement sur la vitesse d'oxydation et d'hydruration des matériaux durant l'exposition.
- 7) Réintroduction des échantillons dans les autoclaves et suivi de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde par prise de masse à plus long terme (au-delà de 1,5  $\mu\text{m}$  après l'irradiation).

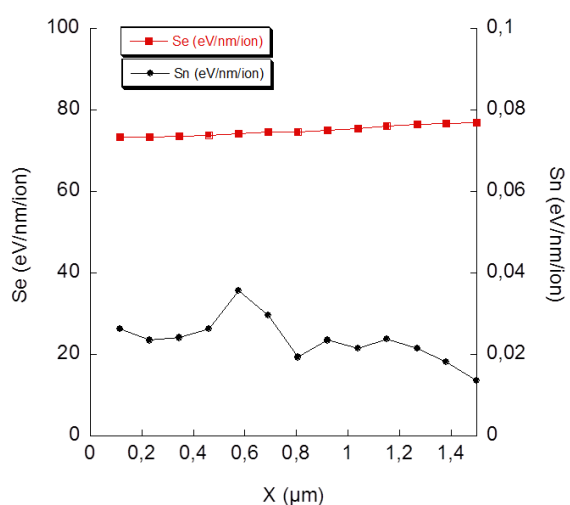
## 2.5.2 Plan des expériences

Pour répondre spécifiquement à chaque problématique posée à l'issue de la partie bibliographique, de nombreuses irradiations ont été réalisées au cours de ces travaux sur des couches d'oxyde pré-transitoires de 1,5  $\mu\text{m}$ . Le Tableau 2.3 récapitule l'ensemble des conditions d'irradiation choisies.

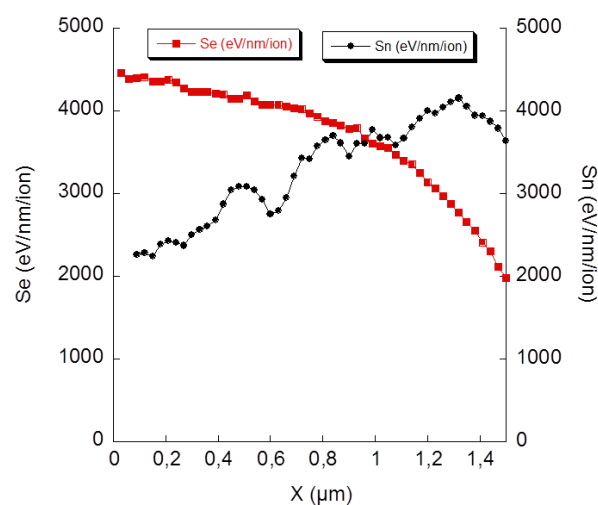
**Tableau 2.3 : Matrice d'essais des irradiations avec des ions de la couche d'oxyde.**

Ion	Accélérateur	Energie	Température (°C)	Fluence (/cm <sup>2</sup> )	Flux moyen (ions/cm <sup>2</sup> /s)	Dpa (max)	Débit de dose (dpa/s)	Se/Sn
Au <sup>+</sup>	Japet	12 MeV	20	-	-	13	-	0,7
H <sup>+</sup>	Japet	1 MeV	20	-	-	0,03	-	2500
He <sup>+</sup>	ARAMIS	650 keV	20	10 <sup>16</sup>	8.10 <sup>12</sup>	0,05 et 0,5	2,9.10 <sup>-5</sup>	100
He <sup>+</sup>	ARAMIS	1,3 MeV	20 et 320	10 <sup>16</sup> et 10 <sup>17</sup>	8.10 <sup>12</sup>	0,035 et 0,35	2,9.10 <sup>-5</sup>	1000
Zr <sup>+</sup>	ARAMIS	1,5 et 4 MeV	20	5.10 <sup>13</sup> et 10 <sup>14</sup>	8.10 <sup>12</sup>	0,5 dpa	2,9.10 <sup>-5</sup>	~ 1
e <sup>-</sup>	SIRIUS	2,5 MeV	20	10 <sup>19</sup>	4,6.10 <sup>13</sup>	Environ 0	0	Environ 100 %

Les deux premières irradiations indiquées dans le tableau précédent (Au<sup>+</sup> et H<sup>+</sup>) ont servi à la caractérisation *in-situ* de l'oxyde irradié par spectroscopie Raman. Les profils d'endommagement nucléaire et électronique dans la couche sont présentés pour chaque ion sur les Figure 2.9 et Figure 2.10.



**Figure 2.9 : Profil d'endommagement par interactions nucléaires et électroniques dans la couche d'oxyde par un proton de 1 MeV.**



**Figure 2.10 : Profil d'endommagement par interactions nucléaires et électroniques dans la couche d'oxyde par un ion Au<sup>+</sup> de 12 MeV.**

Les irradiations aux ions He<sup>+</sup> (1,3 MeV), Zr<sup>+</sup> et électrons sont destinées à l'étude de l'impact des défauts de type F et T sur la corrosion des matériaux et à la stabilité des défauts à long terme en conditions REP.

Les profils d'endommagement nucléaire dans la couche et ceux de perte d'énergie par interactions électroniques sont présentés pour chaque particule sur les Figure 2.11 et Figure 2.12.

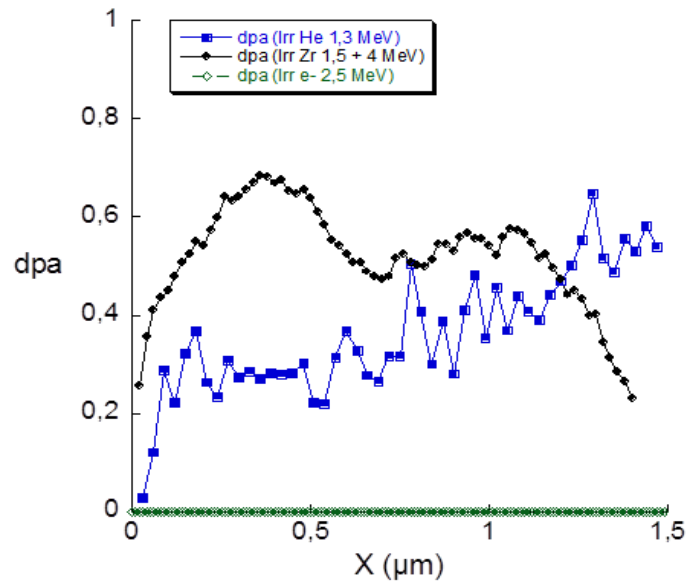


Figure 2.11 : Profils de l'endommagement nucléaire produit par trois irradiations, des ions Hélium de 1,3 MeV avec une fluence de  $10^{17}$  /cm<sup>2</sup> en bleu, des ions zirconium de 1,5 et 4 MeV avec une fluence respective de  $5 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}$  /cm<sup>2</sup> en noir et une irradiation avec des électrons de 2,5 MeV et une fluence de  $10^{19}$  /cm<sup>2</sup> en brun.

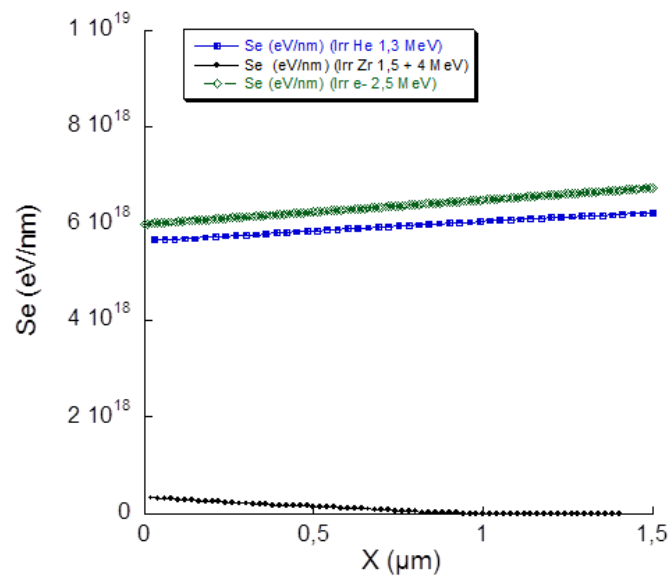


Figure 2.12 : Profils de perte d'énergie par interactions électroniques produit par trois irradiations, des ions Hélium de 1.3 MeV avec une fluence de  $10^{17}$  /cm<sup>2</sup> en bleu, des ions zirconium de 1,5 et 4 MeV avec une fluence respective de  $5 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}$  /cm<sup>2</sup> en noir et une irradiation avec des électrons de 2,5 MeV et une fluence de  $10^{19}$  /cm<sup>2</sup> en brun.

Enfin, les irradiations aux ions He<sup>+</sup> à 650 keV et à 1,3 MeV sont dédiées à l'étude de l'influence de la distribution de défauts dans la couche sur la vitesse d'oxydation des alliages.

Les profils d'endommagement nucléaire dans la couche pour les différentes énergies et les différentes fluences sont présentés sur les Figure 2.13 et Figure 2.14.

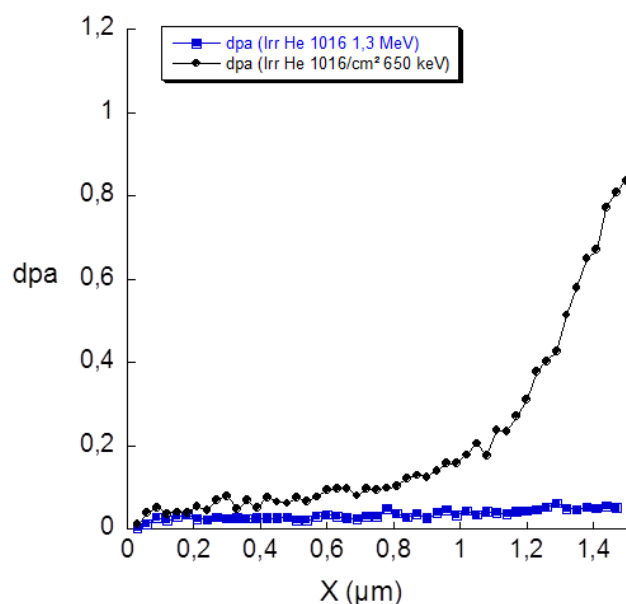


Figure 2.13 : Comparaison entre les profils d'endommagement nucléaire d'une irradiation avec des ions Hélium de 650 keV à une fluence de  $10^{16}$  /cm<sup>2</sup> en noir et une irradiation avec des ions Hélium de 1.3 MeV à une fluence de  $10^{16}$  /cm<sup>2</sup> en bleu, le niveau d'endommagement nucléaire est équivalent dans le bulk mais différent d'un facteur 20 à l'interface métal oxyde entre les deux irradiations.

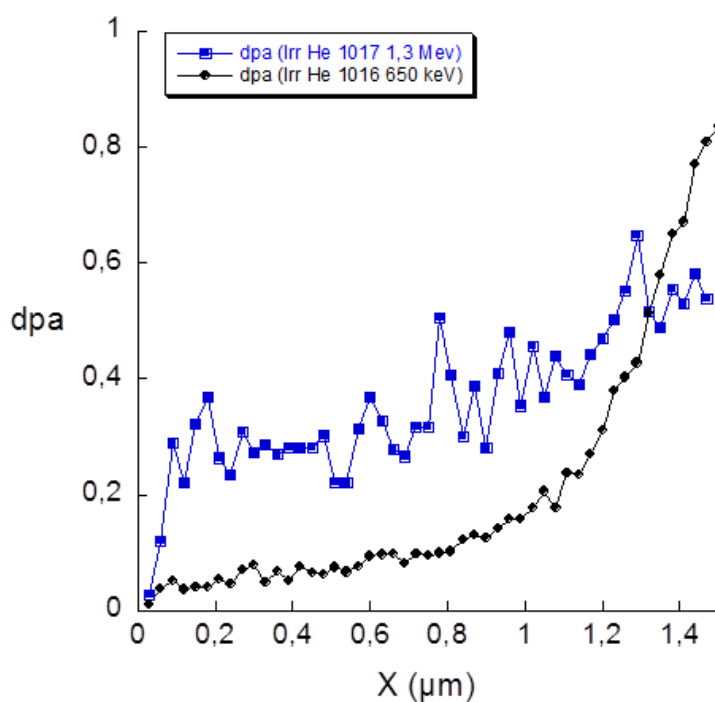


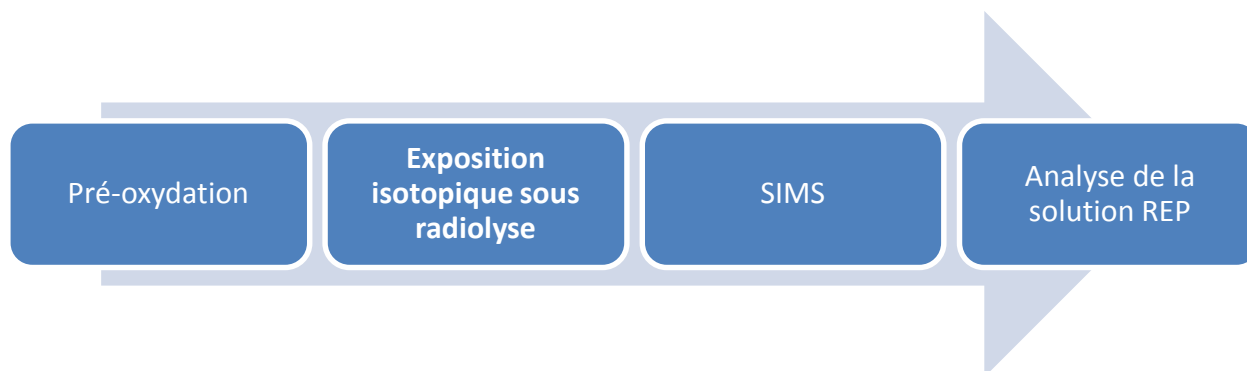
Figure 2.14 : Comparaison entre les profils d'endommagement nucléaire d'une irradiation avec des ions Hélium de 650 keV à une fluence de  $10^{16}$  /cm<sup>2</sup> en noir et une irradiation avec des ions Hélium de 1.3 MeV à une fluence de  $10^{17}$  /cm<sup>2</sup> en bleu, le niveau d'endommagement nucléaire est équivalent à l'interface métal oxyde mais différent d'un facteur 10 dans le bulk entre les deux irradiations.

Puis, pour étudier la recombinaison en température des défauts au cours de l'irradiation, des irradiations avec des ions He de 1,3 MeV ont été réalisées à 320°C et à température l'ambiante.

Remarque : La transition de phase ne semble pas se réaliser dans le cœur des REP [Gibert, 1999]. Pour cette raison, les expériences d'irradiation de la couche d'oxyde ne dépassent pas 0,5 dpa d'endommagement nucléaire.

## 2.6 Effet de la radiolyse de l'eau sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium

### 2.6.1 Démarche expérimentale



L'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau se décompose en 4 étapes:

- 1) Pré-oxydation des échantillons jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'oxyde.
- 2) Exposition isotopique de 24 h en conditions REP à 345 °C sous radiolyse de l'eau avec un suivi de la corrosion par électrochimie.
- 3) Analyse SIMS après essais pour déterminer les profils de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  et du deutérium.
- 4) Analyse de la solution REP par ICP-optique pour détecter une éventuelle dissolution de la couche d'oxyde lors de la corrosion sous radiolyse.

La température lors des expériences de radiolyse est plus faible que lors des essais dans les autoclaves de 0,5 L (360 °C). C'est pourquoi, l'épaisseur d'oxyde obtenue lors de l'étape de pré-oxydation sera limitée à 1  $\mu\text{m}$  pour que la profondeur de pénétration de l'oxygène 18 et du deutérium soit tout de même suffisante pour être mesurée par analyses SIMS.

### 2.6.2 Plan des expériences

Tableau 2.4 : Matrice d'essais des expériences de radiolyse

Particule	Accélérateur	Energie	Fréquence d'émission des paquets	Durée d'émission des paquets	Flux moyen ( $\text{e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$ )	Débit de dose (Gray/s)
$\text{e}^-$	ALIENOR	10 MeV	30 Hz	10 ns	$6.10^{12}$	65

A la suite des premières expériences où l'essai a été réalisé sur trois jours (3x8h sous radiolyse) avec une redescende en température à 250°C pendant la nuit (2x16h hors radiolyse), nous avons ensuite choisi d'effectuer des expositions isotopiques sous radiolyse pendant 24h sans interruption pour se rapprocher des conditions habituellement utilisées pour ce type d'exposition et supprimer les cycles thermiques qui entraînent de nombreuses difficultés de reproductibilité et de comparaison entre deux expériences. De plus, il a été déterminé par les

mesures électrochimiques que l'échantillon dans le compartiment hors faisceau était tout de même affecté par la radiolyse de l'eau. De ce fait, une expérience supplémentaire a été effectuée totalement hors faisceau et comparée aux deux échantillons oxydés dans un milieu radiolysé. Nous avons donc un total de trois échantillons par matériau :

- 1) Un échantillon directement sous radiolyse et sous le faisceau (échantillon sous faisceau).
- 2) Un échantillon dans le deuxième compartiment derrière le mur et indirectement sous radiolyse (échantillon hors faisceau).
- 3) Puis un troisième échantillon oxydé dans un milieu primaire non radiolysé (échantillon hors radiolyse).

Les conditions de fréquence et de durée d'émission des paquets ont été déterminées pour obtenir un faisceau stable induisant un débit de dose le plus élevé possible dans la cellule.

Le débit de dose dans la cellule a été mesuré au niveau de la fenêtre d'entrée (échantillon directement sous radiolyse) en utilisant une solution de Fricke. Le détail de l'opération est présenté en annexe.

## **2.7 Moyens d'analyses**

### ***2.7.1 SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)***

La spectroscopie de masse d'ions secondaires est une technique qui consiste à abraser la surface d'un matériau avec des ions dits « primaires » de quelques keV. La matière abrasée composant le matériau s'ionise partiellement et ces ions dits « secondaires » sont ensuite analysés par un spectromètre de masse. Ces analyses nous permettent de mesurer les profils de distribution de différents atomes/ions en fonction du temps d'abrasion.

Le SIMS est une technique incontournable pour l'acquisition des profils de diffusion des marqueurs isotopiques fréquemment employés dans les études de corrosion des matériaux. Ces analyses permettent de quantifier, en relatif, l'influence de l'irradiation et de la radiolyse sur les vitesses de transport de l'oxygène et de l'hydrogène dans les couches d'oxydes.

Le SIMS utilisé est un appareil CAMECA modèle IMS 7f schématisé sur la Figure 2.15. Le faisceau primaire utilisé est constitué d'ions  $\text{Cs}^+$  de 15 keV avec une intensité de 40 nA. Le faisceau primaire abrase une surface de  $125 \times 125 \mu\text{m}^2$  et la zone d'analyse est réduite à un cercle de  $33 \mu\text{m}$  de diamètre au moyen de différents diaphragmes.

Les analyses ont été réalisées par François Jomard du Groupe d'Etude de la Matière Condensée à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (CNRS, GEMaC).

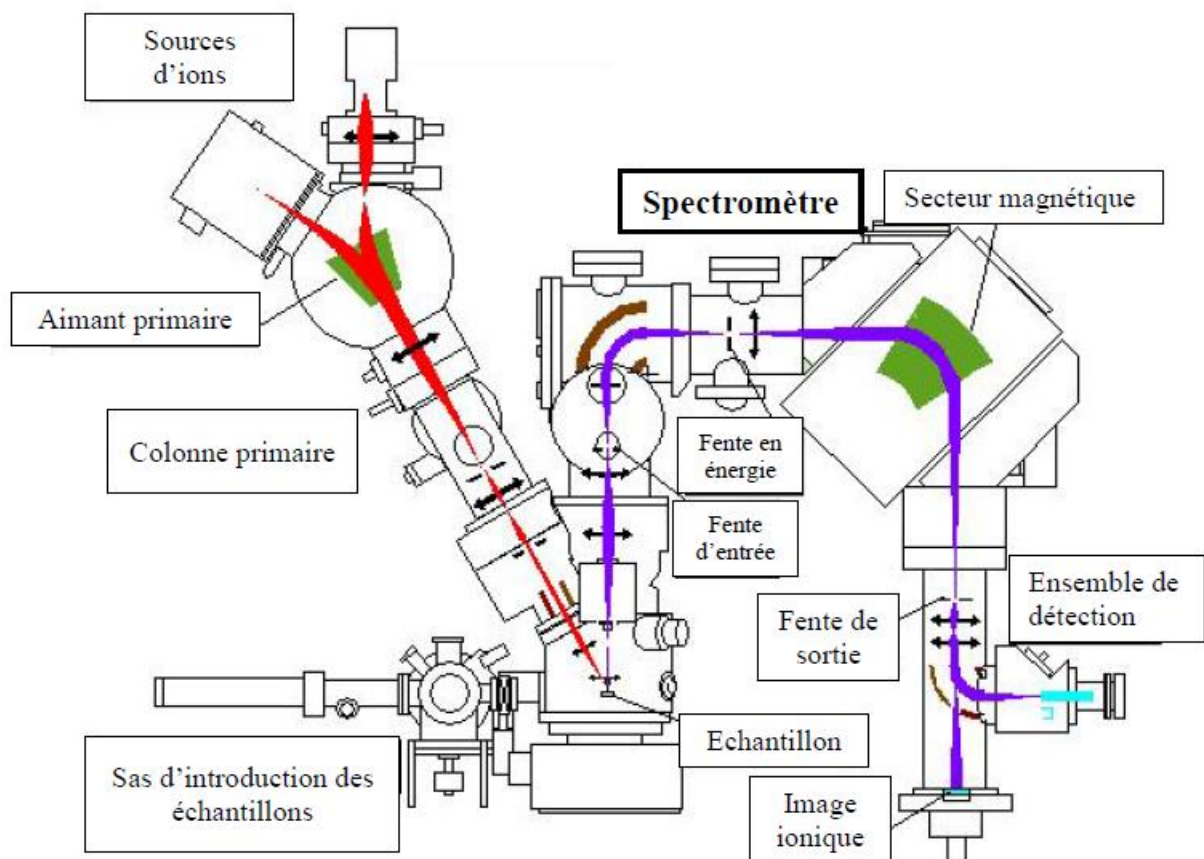


Figure 2.15 : Schéma représentatif des différents composants du SIMS CAMECA IMS 7f

L'appareil est composé de trois parties majeures :

- 1) La source d'ions primaires : deux sources sont disponibles en fonction du type d'éléments à analyser ou de la nature du matériau à abraser, une source césium  $\text{Cs}^+$  et un duoplasmatron fournissant des ions primaires oxygène  $\text{O}^-$  et/ou  $\text{O}^{2+}$ . Le rendement d'ionisation des différents éléments composant le matériau dépend du type d'ions primaires utilisés. Dans notre cas, pour l'analyse d'ions secondaires négatifs issus de l'hydrogène, de l'oxygène et de leurs isotopes respectifs dans une couche d'oxyde, la source  $\text{Cs}^+$  sera utilisée.
- 2) Un analyseur masse / charge (spectromètre de masse) : la séparation des éléments en fonction de leur rapport masse sur charge est effectuée avec l'aide d'un secteur magnétique. Un champ magnétique propre est appliqué pour diriger sur les détecteurs chacune des espèces d'intérêt séparément.
- 3) Les détecteurs : deux détecteurs sont utilisés en fonction du courant en ions secondaires obtenu. Pour les courants élevés, une cage de Faraday est utilisée. Pour les courants faibles, le détecteur est un multiplicateur d'électrons. Le passage d'un détecteur à l'autre entraîne un décrochement sensible de l'intensité de l'espèce analysée.

Les données brutes sont ensuite traitées pour obtenir l'intensité en oxygène 18 et en deutérium après l'exposition isotopique en fonction de la profondeur. Le détail des différentes opérations de traitement des données est disponible en annexe. Un exemple de profils de l'oxygène 16 et de l'oxygène 18 est présenté sur la Figure 2.16.

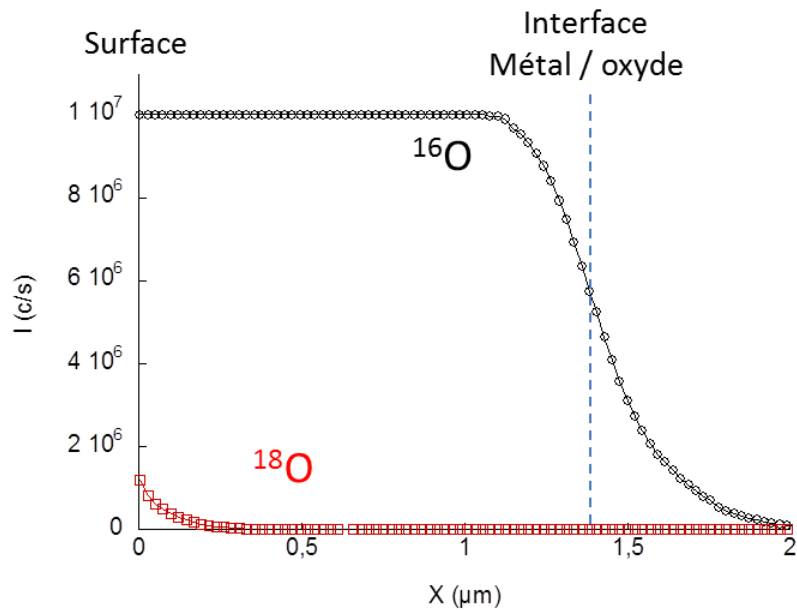


Figure 2.16 : Exemple de profils en oxygène 16 et 18 obtenus après 24h d'exposition isotopique en  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{D}_2^{16}\text{O}$  à 20/80% d'un alliage Zircaloy-4 pré-oxydé 50j en  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . La courbe noire représente le profil de distribution de l'oxygène 16, la couche d'oxyde préformée. La courbe rouge, les atomes d'oxygène 18 qui ont diffusé durant les 24h d'exposition isotopique. Le profil de l'oxygène 18 est ramené à 100% d'exposition isotopique en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  lors du traitement des données.

Plus généralement, les espèces suivies par SIMS sont :  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  (D),  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^2\text{H}$  et  $^{90}\text{Zr}$ .

## 2.7.2 Micro-spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a majoritairement été utilisée pour caractériser l'endommagement des couches d'oxyde formées sur les alliages de zirconium par les irradiations ioniques.

### 2.7.2.1 Principe de la spectroscopie Raman

Lorsque les photons sont issus d'une source de lumière monochromatique, ils peuvent interagir de trois façons différentes avec les molécules d'un échantillon :

- La réflexion : le faisceau incident est réfléchi suivant les lois de Snell-Descartes et "repart" de la matière en sens inverse.
- L'absorption : une quantité de photons est absorbée par les électrons de la matière qui passent dans un état excité puis reviennent à leur état fondamental en émettant à leur tour des photons avec une énergie proportionnelle à la transition. On appelle ce phénomène la fluorescence, il a lieu quand l'énergie du faisceau incident est du même ordre que celle de l'électron.
- La diffusion : la lumière incidente diffuse dans le matériau dans toutes les directions de l'espace puis « ressort » du matériau avec ou sans changement de fréquence. Lorsque les photons incidents et les photons diffusés ont la même énergie, le phénomène est appelé « diffusion Rayleigh » ou diffusion élastique. Une infime partie de la lumière (1 sur  $10^9$  photons) est diffusée avec des fréquences, donc des énergies, différentes des photons incidents, on appelle le phénomène « effet Raman » ou diffusion inélastique.



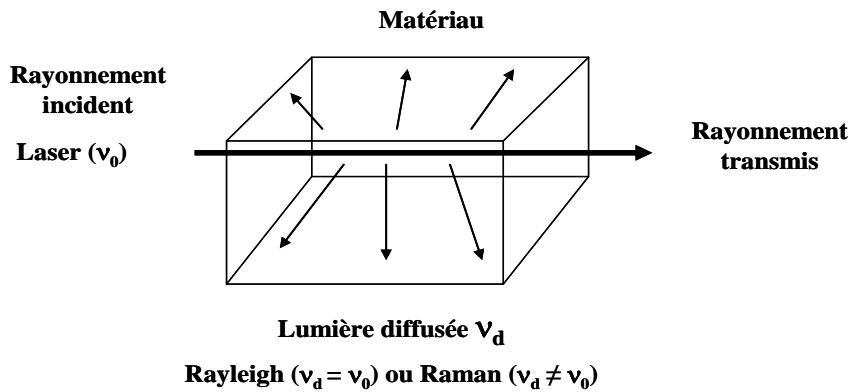


Figure 2.17 : L'interaction lumière matière

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion d'une radiation monochromatique dans un milieu entraînant l'apparition de radiations de faible intensité dont la fréquence est différente de la radiation incidente en raison de l'absorption par les liaisons chimiques du milieu (par dépôt d'énergie). C'est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui nous informe sur les modes de vibration du matériau.

La diffusion Raman est décrite comme l'excitation d'une liaison chimique vers un état virtuel, plus bas en énergie qu'une transition électronique, suivie d'une « désexcitation » vers un état vibrationnel différent de l'état initial de la liaison. Les rayonnements diffusés sont ensuite collectés et comparés à la fréquence initiale du faisceau incident. L'énergie de vibration est alors quantifiée en « paquets d'énergie » en comparant l'énergie des photons diffusés par rapport à celle des photons incidents.

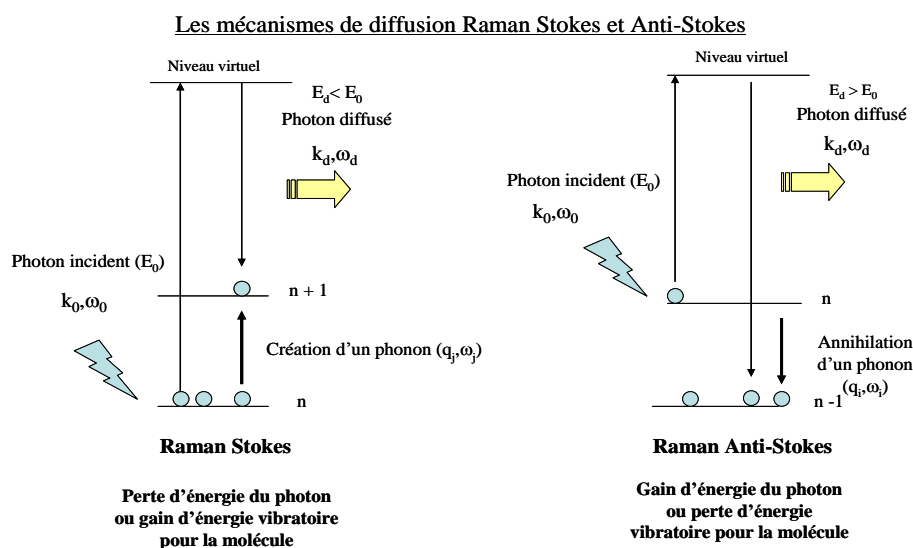


Figure 2.18 : Les mécanismes de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes

Il existe deux contributions aux rayonnements diffusés inélastiques : la fréquence des photons diffusés est décalée vers les basses fréquences par rapport à la lumière excitatrice de ( $-\nu_v$ ) pour la diffusion Raman Stokes ou vers les hautes fréquences ( $+\nu_v$ ) pour la diffusion Raman Anti-Stokes comme indiqué sur la Figure 2.18.

Seules les molécules se trouvant dans un état excité pourront donner une transition Anti Stokes en passant d'une fréquence  $\nu$  à  $\nu'$ . Etant donné que les modes vibrationnels de basses énergies sont naturellement les plus peuplés, les raies Stokes sont donc plus intenses que les raies Anti-Stokes.

En spectroscopie Raman, les nombres d'ondes sont utilisés comme unité pour la position des bandes vibrationnelles. Cette grandeur propre appelée nombre d'onde relatif ( $\text{cm}^{-1}$ ) mesure l'écart entre la raie centrale Rayleigh et la raie Raman. La relation qui relie la longueur d'onde  $\lambda$ , la fréquence  $\nu$ , et le nombre d'onde  $\bar{\nu}$ , se présente sous la forme :

$$\bar{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{\nu}{c_0} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Eq 2.3})$$

$c_0$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}^{-1}$ )

Il convient de noter qu'au lieu de repérer les raies Raman par leur nombre d'onde absolu  $\nu_d = \nu_0 \pm \nu_v$ , on préfère mettre en évidence la grandeur propre  $\nu_v$  à la molécule indépendamment de la raie excitatrice  $\nu_0$ .

Par convention, on inverse le spectre et on figure en abscisse la fréquence absolue  $\nu_v$  des raies Stokes. L'ordonnée du spectre est une intensité, c'est-à-dire un nombre de coups par secondes.

On peut retirer plusieurs informations de l'acquisition des spectres Raman :

- La densité de bandes est révélatrice de l'asymétrie du solide considéré.
- La position des raies ( $\text{cm}^{-1}$ ) nous renseigne sur les énergies des modes de vibrations des liaisons chimiques (fonction de la force de la liaison) et par extension sur le type d'espèces chimiques en présence dans l'échantillon et sur son réseau cristallin. Le décalage d'un pic par rapport au nombre d'onde usuel pour un mode de vibration donné peut être relié à l'état de contrainte ou à la température du matériau.
- La largeur des pics à mi-hauteur ( $w$ ) informe sur la structure locale du matériau, c'est-à-dire sur le désordre structural de la zone analysée. La largeur d'un pic est un paramètre sensible à la nature des liaisons et à l'arrangement autour de cette liaison. Le désordre induit une dispersion de l'énergie de vibration autour d'un point fixe de référence, correspondant au matériau ordonné.
- L'intensité des pics (amplitude) peut être reliée à la concentration de l'espèce dans le matériau mais nécessite la connaissance de données supplémentaires (sections efficaces, volume sondé, etc...). De manière générale, l'intensité est d'autant plus forte que la liaison chimique est fortement covalente.

#### 2.7.2.2 Appareillage et mode d'utilisation



Figure 2.19 : Photo du spectromètre Raman utilisé (CEA / SRMP)

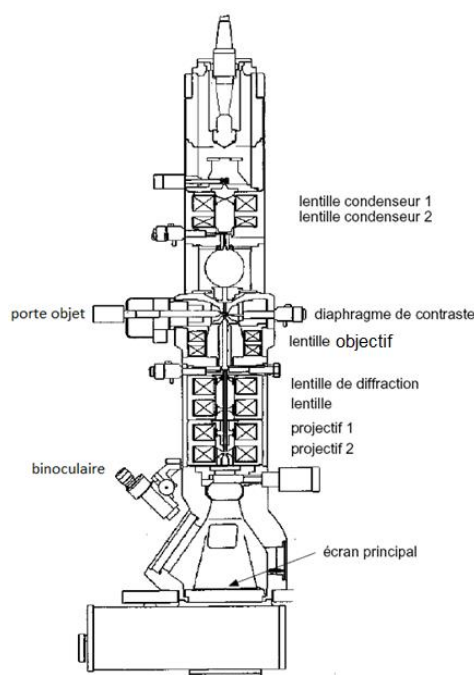
Le spectromètre Raman est installé dans le Laboratoire JANNUS du CEA de Saclay (DMN/SRMP). Il permet non seulement d'analyser en *ex-situ* des échantillons mais également de les caractériser sous irradiation ionique dans la chambre triple faisceau.

L'appareil est un modèle InVia Reflex® de marque RENISHAW. Il est constitué de différents éléments : un laser, un spectromètre, un détecteur multi canal, des filtres et un microscope optique. L'objet à analyser est illuminé par un faisceau monochromatique généré par un laser de type Nd-YAG possédant une puissance modulable jusqu'à 2 watts et une longueur d'onde de 532 nm.

Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de focaliser la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique dispersant les photons selon leur longueur d'onde (leur énergie). Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur. Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale et le taux de réjection (c'est à dire la capacité à éliminer la raie Rayleigh). La raie Rayleigh et les bandes anti-stokes sont éliminées par un filtre coupe-bande (edge).

### 2.7.3 MET (*Microscopie Electronique en Transmission*)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation à l'échelle nanométrique de la structure des matériaux. Cette technique a été utilisée pour caractériser les matériaux endommagés par les irradiations ioniques et les couches d'oxydes formées sur les matériaux irradiés. Son principe repose sur la diffraction des électrons mono-énergétiques focalisés lorsqu'ils traversent un échantillon de matière de très faible épaisseur (< 200 nm). Les observations ont été réalisées avec un appareil Tecnai 30 G2 300 KeV de chez FEI. Un schéma des différents composants et une photo sont disponibles sur les Figures 2.20. Les différents modes d'imagerie permettent d'étudier à la fois la structure cristallographique, la morphologie et la composition chimique mais aussi des défauts présents dans les échantillons analysés que ce soit un oxyde ou un métal.



Figures 2.20 : Schéma simplificateur et photo du microscope électronique en transmission utilisé.

### 2.7.3.1 Mode d'imagerie en champ clair

Dans ce mode d'imagerie, l'image est formée par le faisceau d'électron transmis dans le plan image de la lentille objectif. Le contraste de l'image peut être amélioré en supprimant les faisceaux transmis les plus diffractés avec un diaphragme dit de contraste. Lorsqu'une zone de l'échantillon diffracte trop les électrons, cette zone apparaît sombre. Le contraste d'une telle image est donc fonction de la densité et de la nature des atomes présents, de la cristallographie et de l'orientation cristallographique.

Ce type d'observation est destiné à révéler les grains de matière composant le matériau métallique ou l'oxyde, la présence de précipités et leur état cristallin ainsi que les défauts microstructuraux tels que des boucles de dislocation par exemple.

### 2.7.3.2 Cliché de diffraction des électrons

Une série de lentilles électromagnétiques focalisent les électrons diffractés suivant leurs directions. Ce mode est utilisé pour déterminer la structure cristalline de la matière de notre échantillon.

### 2.7.3.3 Analyses chimiques EDS

La diffusion inélastique des électrons dans l'échantillon provoque l'émission de photons X. L'énergie de ces photons X est caractéristique des éléments dans la lame mince. Ils sont récoltés puis dispersés en énergie. C'est une technique de caractérisation élémentaire de la composition de la matière. Cette technique a notamment été utilisée pour tracer des profils de concentration en niobium le long des précipités dans l'alliage M5®.

### 2.7.3.4 Cartographie chimique EFTEM (Energy-Filtered Transmission Electron Microscope)

Les analyses en mode EFTEM consistent à filtrer en énergie les électrons diffractés par la matière. Elles utilisent la technique EELS (electron energy loss spectroscopy). L'EELS est l'analyse de la distribution en énergie des électrons qui ont interagit inélastiquement en traversant un échantillon mince. Ces interactions sont dépendantes de la nature chimique de l'échantillon. Les électrons, formant une image en champ clair classique, sont convertis en spectre de dispersion en énergie en utilisant un prisme d'électrons. Les électrons sont ensuite convertis en image par l'utilisation des lentilles multipolaires spéciales et projetés sur une caméra CCD. L'emplacement d'une fente de sélection d'énergie permet de sélectionner uniquement une gamme d'énergie des électrons correspondant à une espèce chimique que l'on veut caractériser ce qui nous permet de cartographier l'échantillon.

La technique EFTEM est une technique rapide pour les cartographies chimiques des échantillons.

## 2.7.4 DRX (Diffractométrie des Rayons X)

Cette technique a principalement été utilisée pour caractériser les phases cristallines dans les couches d'oxyde. De plus, les modifications de texture et de l'état de contrainte seront

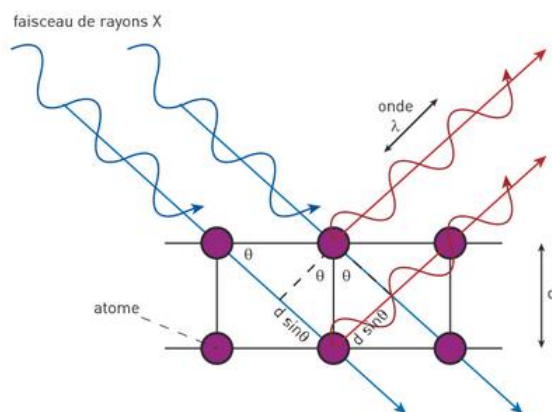
analysées dans une couche d'oxyde référence comparativement à une couche d'oxyde formée sur un substrat irradié ou à une couche d'oxyde irradiée avec des ions.

Lorsqu'ils entrent en contact avec la matière, les rayons X peuvent être :

- a) transmis sans changement de direction : on parle de radiographie X que l'on utilise pour la détection de porosités ou de fissures,
- b) absorbés par les atomes : sous l'action du rayonnement incident, un électron d'un atome de l'échantillon peut être éjecté de la couche électronique qu'il occupait, c'est l'effet photoélectrique, l'électron éjecté étant appelé photo-électron. L'électron éjecté peut être remplacé par un électron d'une couche supérieure. Ce saut électronique s'accompagne d'un rayonnement X appelé rayonnement de fluorescence, il est utilisé pour l'analyse chimique des cristaux (XPS décrit par la suite).
- c) transmis avec changement de direction (diffusés) ; la diffusion pouvant se faire :
  - sans perte d'énergie, cas de la diffusion élastique à l'origine de la diffraction des rayons X par les cristaux,
  - avec perte d'énergie (une partie de l'énergie est cédée à un électron) : on parle alors de diffusion inélastique. Ce phénomène est utilisé en spectroscopie.

Lorsqu'un cristal est irradié par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles, chaque atome diffuse une onde dans toutes les directions. Dans le cas de diffusion sans perte d'énergie, les champs électromagnétiques issus des atomes du cristal interfèrent entre eux : une intensité notable ne sera observée que quand les interférences sont constructives, ce qui se produit avec les structures cristallines, on parle alors de diffraction. Pour un cristal parfait, chaque famille de plans réticulaires décrivant ce cristal diffracte dans une seule direction. La loi de Bragg permet à partir des angles de diffraction de déterminer les distances inter-réticulaires.

Loi de Bragg :



$$n\lambda = 2d \times \sin(\theta)$$

$n$  : ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d$  : distance entre deux plans réticulaires

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X.

Figure 2.21 : Diffraction des rayons X par un cristal

Avec les distances inter-réticulaires calculées, on peut déterminer les plans qui diffractent, et caractériser les réseaux cristallins avec leurs paramètres de maille. Les intensités des raies de diffraction permettent de décrire la structure cristalline. La morphologie et la position des raies permettent d'obtenir des informations microstructurales, taille des domaines diffractant et microdéformations (contraintes).

#### 2.7.4.1 Diffraction des rayons X conventionnelle

Ces analyses ont principalement été réalisées pour caractériser la fraction de phase quadratique dans les couches d'oxyde après irradiation.

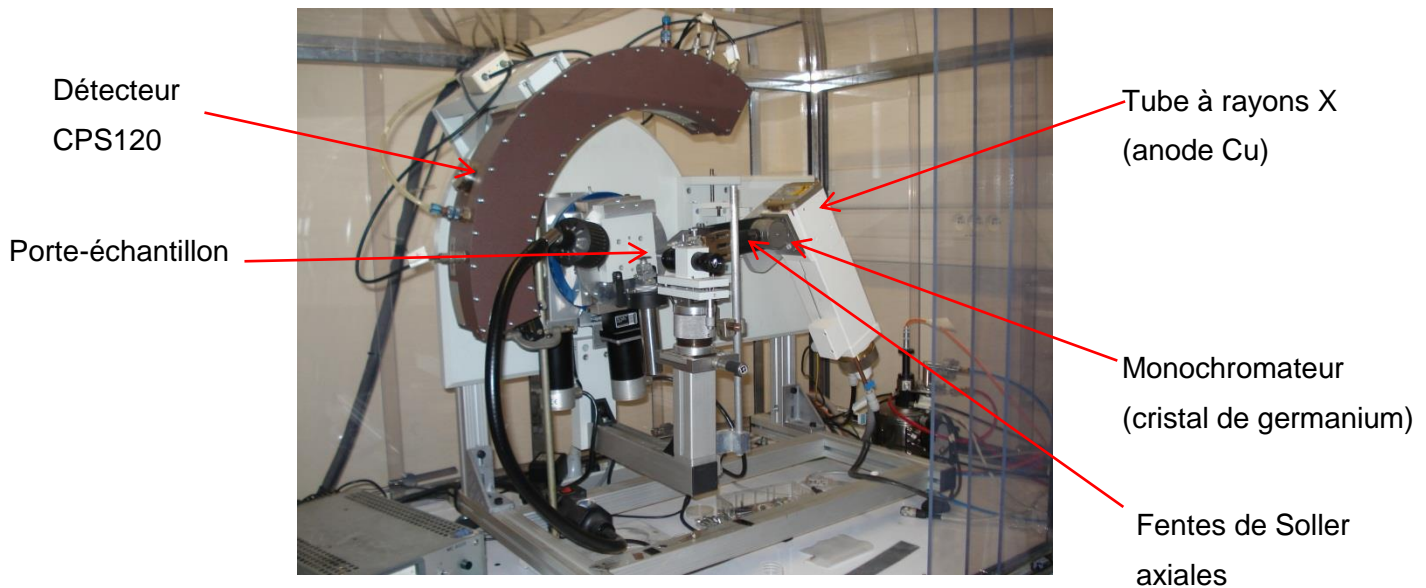


Figure 2.22 : photographie du diffractomètre à rayons X du SRMA

Le diffractomètre utilisé pour les analyses (Figure 2.22) est composé de plusieurs éléments : un tube à rayons X (anode Cu), un monochromateur (cristal de germanium, sélectionne la raie Cu  $\alpha_1$ ), des fentes de Soller, un porte-échantillon, des fentes de sélections et un détecteur type INEL CPS120. La zone analysée représente un rectangle de 80  $\mu\text{m}$  sur 5 mm. Les analyses sont réalisées avec une incidence rasante de 1° pour limiter au maximum les informations provenant du substrat métallique. La fraction volumique de phase quadratique présente dans la zircone est calculée avec la formule de Garvie-Nicholson :

$$\chi_\beta = \frac{I(101)_Q}{I(-111)_M + I(101)_Q + I(111)_M} \quad (\text{Eq 2.4})$$

avec  $\chi_\beta$ , la proportion en phase quadratique et  $I(hkl)$ , l'intensité de la famille de plans  $hkl$  qui ont diffracté.  $I(111)_M = 0$  car les échantillons sont texturés.

Cette formule permet d'estimer la fraction volumique de la phase quadratique, non corrigée des effets de texture. Cependant, d'après la littérature, les estimations par ce biais sont relativement satisfaisantes et cohérentes avec celles corrigées des effets de texture. [Motta, 2005]

#### 2.7.4.2 Micro-diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron

Le rayonnement X d'un synchrotron est produit par des particules chargées soumises à une très forte accélération. L'apport du rayonnement synchrotron à la diffraction des rayons X classique est d'accroître la brillance de la source et, *in fine*, d'obtenir une densité de photons maximum sur une surface aussi faible que possible ( $\mu\text{-DRX}$ ). Cela se traduit également par une excellente résolution en  $2\theta$  des analyses. Ces analyses ont été réalisées sur la ligne 2-ID-D de



l'accélérateur APS (Advanced Photon Source) de l'Argonne National Laboratory près de Chicago.

Cette technique, bien qu'elle nous renseigne sur les phases cristallines, a aussi été utilisée pour observer la variation des contraintes ou de la texture de la couche d'oxyde après irradiation que ce soit de la matrice métallique ou de la couche d'oxyde.

Un dispositif de micro-focalisation permet d'obtenir un faisceau de  $0,2\ \mu\text{m}$  de large sur  $0,6\ \mu\text{m}$  de long permettant de déterminer localement la distribution des phases cristallines. Le faisceau X incident a une énergie de  $10,1\ \text{keV}$ . A partir d'échantillons en coupe transverse, une série de scans a été réalisée avec un déplacement du faisceau progressif selon un pas de  $0,15\ \mu\text{m}$  ce qui permet d'observer l'évolution des pics de diffraction de chaque phase d'intérêt depuis l'interface externe de l'oxyde jusque dans le métal loin de l'interface oxyde / métal. De plus, l'utilisation d'un détecteur de fluorescence permet de suivre en parallèle le signal de fluorescence du zirconium, afin de localiser grossièrement les interfaces externe et interne de la couche d'oxyde.

Lors d'un scan, correspondant à une position locale du faisceau sur l'échantillon, un intervalle angulaire de  $2\theta$  entre  $20$  et  $35^\circ$  a été étudié. Dans ce domaine, toutes les familles de plan (hkl) répondant à la condition de Bragg conduisent chacune d'entre elles à la formation d'un cône de diffraction des rayons X ayant pour axe le faisceau incident. L'intersection de ces cônes avec la caméra CCD produit un cliché de diffraction sous la forme d'une succession de portions d'ellipse. Enfin, un traitement informatique de ces clichés intègre pour chaque valeur angulaire  $2\theta$  les intensités des tâches de diffraction contenues sur ces portions d'ellipse. Ainsi, ce traitement permet de tracer, pour chaque scan, un diffractogramme complet. Les différentes étapes sont indiquées sur la Figure 2.23.

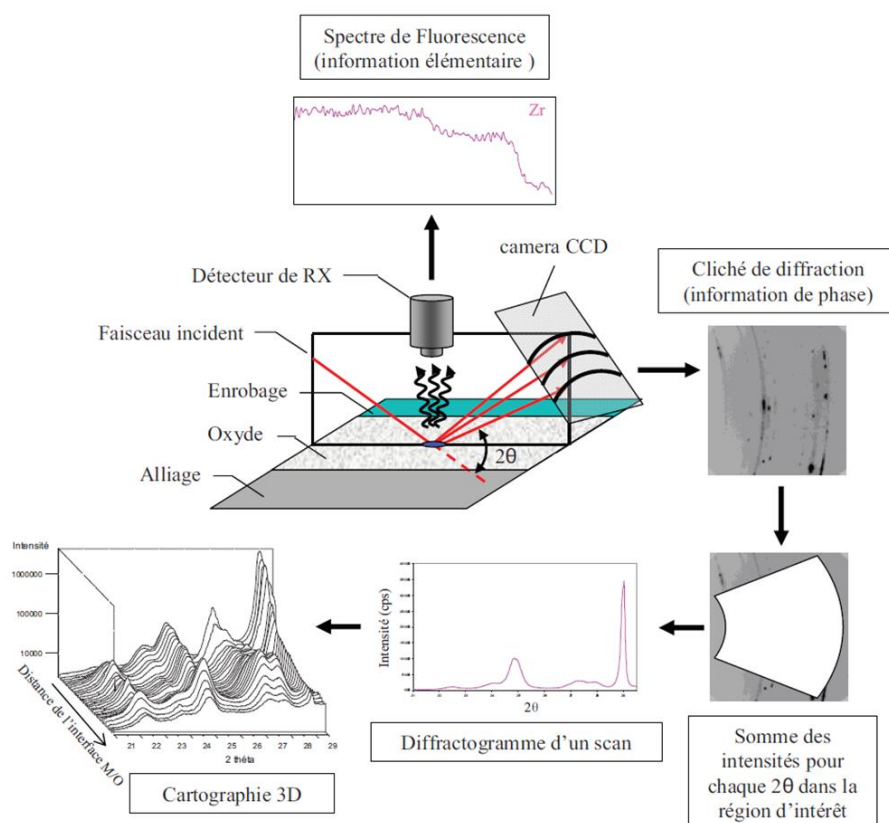


Figure 2.23 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron ( $\mu$ -DRX) et les différentes étapes de traitement des données.

## 2.7.5 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

La technique XPS a été employée pour caractériser l'évolution de la ségrégation du niobium à la surface de l'alliage M5® oxydé qu'il soit irradié ou non.

L'échantillon est bombardé par des rayons X monochromatiques d'énergie  $h \cdot \nu$  qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison d'un électron de cœur avec son noyau, c'est l'énergie de liaison,  $E_L$ , le reste est transférée à l'électron sous la forme d'énergie cinétique  $E_c$ . L'analyse en énergie des électrons donne les pics XPS caractéristiques de la nature de l'atome et de son degré d'oxydation. L'énergie cinétique de ces photoélectrons est mesurée par un détecteur, ce qui donne le spectre des électrons en fonction de leur énergie. On peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein suivante :

$$E_L = h \cdot \nu - E_c$$

$E_L$  = Énergie de liaison [J]  
 $E_c$  = Énergie cinétique électronique [J]  
 $h$  = Constante de Planck [J s] ( $\sim 6,626 \ 0 \ 755 \times 10^{-34}$ )  
 $\nu$  = Fréquence de radiation [ $s^{-1}$ ]

On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé car les électrons détectés proviennent d'une profondeur qui ne dépasse pas 5 nanomètres. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

## 2.7.6 Mesures électrochimiques

Dans le cadre de l'étude des interfaces en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Dans notre cas, nous nous sommes limités au suivi du potentiel de l'échantillon et de l'impédance électrochimique de la couche sous l'effet de la radiolyse.

### 2.7.6.1 Suivi de potentiel

Le potentiel de corrosion libre des échantillons est mesuré par rapport à l'électrode de référence au cours du temps. Il traduit la capacité du métal à se corroder dans l'environnement considéré.

### 2.7.6.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique permet de mesurer, à différentes fréquences, l'impédance complexe de la couche. Elle repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Plus précisément, une sollicitation sinusoïdale de son potentiel  $E(t) = E_0 + \Delta E \cdot \sin(\omega t)$  induit un signal déphasé en intensité  $I(t) = \Delta I \cdot \sin(\omega t + \phi)$  ( $\omega$  la pulsation et  $\phi$  le déphasage). En formant le rapport entre les variations de la tension sinusoïdale imposée et celles de l'intensité obtenue, on obtient une impédance électrochimique complexe. Elle se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  caractéristique du système étudié de formule :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{Eq 2.5})$$



avec une partie imaginaire et une partie réelle régies par la formule suivante :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + i Z_{Im}(\omega) \quad (\text{Eq 2.6})$$

Cette technique fournit des informations sur les propriétés résistives, capacitives et conductrices du système réactionnel et en particulier de la couche d'oxyde.

Les résultats sont généralement présentés sous la forme de diagramme de Nyquist qui décrit l'opposée de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle. (Figure 2.24)

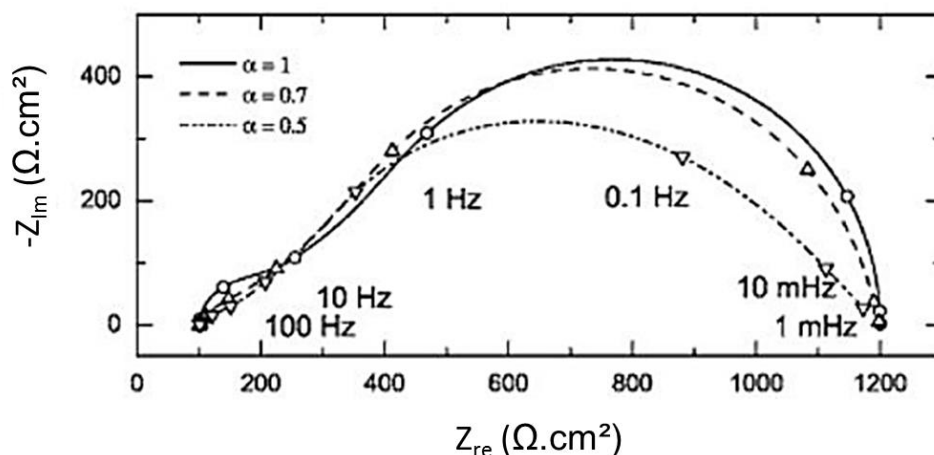


Figure 2.24 : Exemple de diagrammes de Nyquist avec une fréquence perturbatrice de 1 kHz à 1 mHz sur trois échantillons différents en condition d'oxydation.

L'interprétation des résultats n'est pas toujours triviale. Nous nous limiterons à la mesure de l'impédance réelle à haute et à basse fréquence, grandeurs potentiellement liées aux réactions d'interfaces et aux processus de diffusion des espèces dans la couche d'oxyde.

#### 2.7.6.3 Appareillage

Le potentiostat / galvanostat est de marque Biologic, un modèle SP-200 équipé d'un câble Ultra Low current. L'acquisition des données est réalisée avec le logiciel EC-Lab. Les conditions d'analyse pour la spectroscopie d'impédance sont les suivantes :

- amplitude perturbatrice du potentiel de 10 mV
- fréquence variant de 100 kHz à 0.1 Hz.

#### 2.7.7 Mesures ICP-AES (*Inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy*)

Ces analyses ont été réalisées pour doser la concentration de différents métaux dans les solutions après essais de corrosion d'alliages de zirconium sous radiolyse. La méthode consiste à ioniser une solution en l'injectant dans un plasma d'argon. Les atomes de la matière

à analyser sont alors transformés en ions par la flamme plasma extrêmement chaude de l'ordre de 6 000 K. L'instrumentation peut être séparée en deux éléments :

### 1) Ionisation

L'échantillon pénètre dans le plasma sous une forme condensée (liquide finement divisé). Ensuite, il subit les changements d'état suivants : vaporisation, ionisation. L'introduction de la solution a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

### 2) Spectrométrie optique

Pour la spectrométrie d'émission optique, ICP-optique, lorsque les électrons des atomes excités par le plasma retournent à l'état fondamental, ils émettent un photon dont l'énergie (la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée par un ou plusieurs monochromateurs. Son intensité est comparée à celle émise par le même élément contenu dans des échantillons de concentration connue (étalons), analysés dans les mêmes conditions. On obtient ainsi la concentration de l'élément dans notre solution.

Les analyses ont été réalisées avec un appareillage de type Perkin Elmer Optima 2000DV. Trois solutions témoins de 0.1 à 1 ppm massique en B, Li, Zr, Nb, Cr, Sn, Ni et Fe ont été utilisées pour quantifier ces éléments dans nos solutions après les expériences de radiolyse.

## 2.8 Bilan

De ce chapitre, il convient de retenir la richesse et la diversité des techniques et des démarches mises en œuvre. L'utilisation d'une multitude de techniques s'explique par la nécessité de croiser les observations et les informations analytiques afin d'alimenter au mieux la description structurale des matériaux irradiés et les mécanismes réactionnels de corrosion de ces derniers et, *in fine*, modéliser le comportement en corrosion de ces matériaux lorsqu'ils sont irradiés ou soumis aux effets de la radiolyse.

# **Chapitre 3 : Influence de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium**

Comme introduit en fin de revue bibliographique, il s'agit, dans ce cadre, de reproduire si possible séparément, les différentes modifications métallurgiques et microstructurales observées en réacteur pour étudier leur impact cinétique respectif.

### 3.1 Alliage Zircaloy-4

Rappelons les évolutions métallurgiques du Zy4 observées en réacteur (Tableau 3.1).

**Tableau 3.1 : principales modifications structurales de la matrice métallique de l'alliage Zircaloy-4 en réacteur.**

	Neutrons
<b>Zy4</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Boucles de dislocation &lt;a&gt; (premier cycle)</li> <li>- Boucles &lt;c&gt; (au-delà de 5 dpa)</li> <li>- Amorphisation progressive des précipités intermétalliques</li> <li>- Enrichissement en fer de la matrice métallique</li> <li>- Appauvrissement en fer des précipités</li> </ul>

Parmi ces modifications, la formation de boucles de dislocation de type <a>, l'amorphisation totale des précipités et l'enrichissement en fer de la matrice métallique ont été simulés par irradiation ionique.

#### 3.1.1 Effet des boucles de dislocation sur la vitesse

D'après la littérature, l'irradiation de la matrice métallique par des protons à 350°C simule de manière satisfaisante la taille et la densité de boucles de dislocation en réacteur sans pour autant amorphiser les phases de Laves à faible niveau d'endommagement (< 2dpa) [Doriot, 2015][Zu, 2012]. C'est pourquoi la matrice métallique a été irradiée avec des protons de 300 keV à 350°C à une fluence d'irradiation de  $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>. Après irradiation, des lames minces issues de ces matériaux sont prélevées par FIB puis caractérisées par MET.

##### 3.1.1.1 Microstructure des matériaux métalliques irradiés aux protons

En comparant les Figure 3.1 et Figure 3.2, une forte densité de boucles de dislocation a été observée après irradiation de la matrice métallique. Ces boucles sont de type <a> et selon les données de la littérature, la concentration de ces boucles dans le métal est de l'ordre de  $10^{22}$ /cm<sup>2</sup> à ce niveau d'endommagement (4,6 dpa). Le niveau d'endommagement est par ailleurs trop faible pour observer des boucles de type <c> dans le matériau.

Boucles <a> dans le métal :

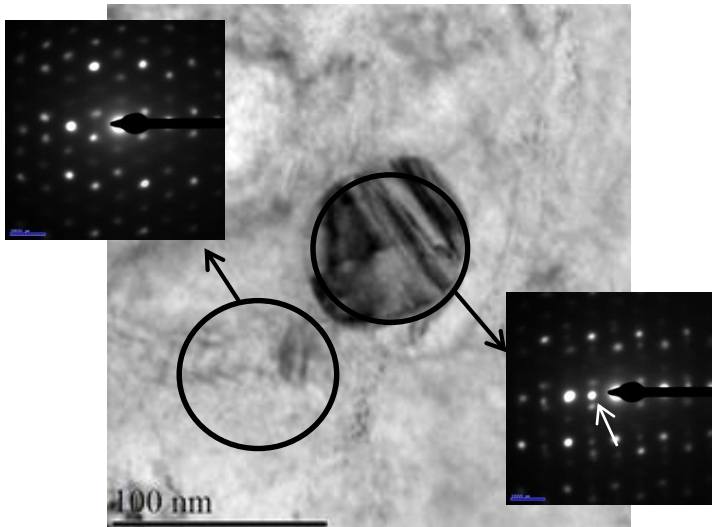


Figure 3.1 : Cliché MET en champ clair de la matrice métallique et d'un précipité intermétallique cristallin  $Zr(Fe,Cr)_2$  pour un matériau référence.

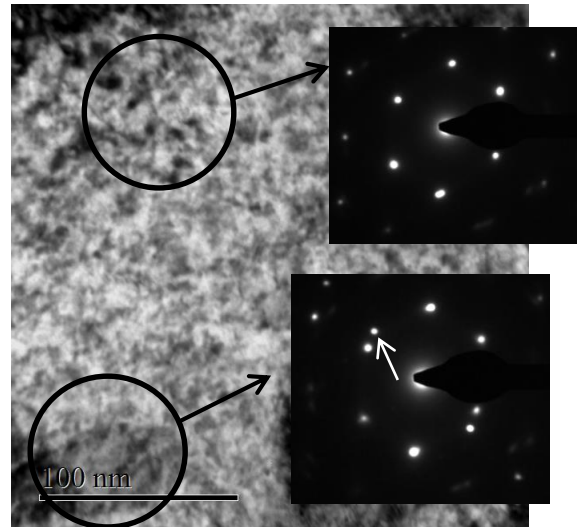


Figure 3.2 : Cliché MET en champ clair de la matrice métallique d'un échantillon irradié avec des protons de 300 keV à un niveau d'endommagement de 4,6 dpa.

Des clichés ont également été réalisés près de la surface de l'échantillon (~100 nm et 0,5 dpa). Les boucles sont également présentes et leur densité semble être similaire à celle au maximum d'endommagement (4,6 dpa). Cependant, aucune quantification de la taille et de la densité des boucles de dislocation n'a été effectuée. De plus, les précipités intermétalliques observés sur la lame mince irradiée sont restés entièrement cristallins comme l'indique le cliché de diffraction des électrons de la figure 3.2. La tache indiquée par la flèche sur ce cliché révèle la contribution cristallographique du précipité. Soulignons que si le précipité était amorphe, un anneau diffus aurait été obtenu.

### 3.1.1.2 Courbes cinétiques d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation du matériau référence et du matériau irradié sont présentées sur la Figure 3.4. En parallèle, la Figure 3.3 indique le niveau d'endommagement de la matrice lorsque cette dernière est affectée par la progression du front d'oxydation. Dans un premier temps, l'échantillon irradié s'oxyde plus rapidement et sa vitesse est environ 1,5 fois supérieure à celle de l'échantillon non irradié. Ensuite, la transition cinétique se déclenche aux alentours de 1,7  $\mu m$  d'oxyde soit, une épaisseur de transition équivalente à celle de l'échantillon référence. Au-delà, la vitesse d'oxydation semble plus élevée en post-transition pour l'échantillon irradié jusqu'à la fin de l'oxydation de la partie endommagée. Elle diminue ensuite pour redevenir probablement proche de celle de l'échantillon non irradié.

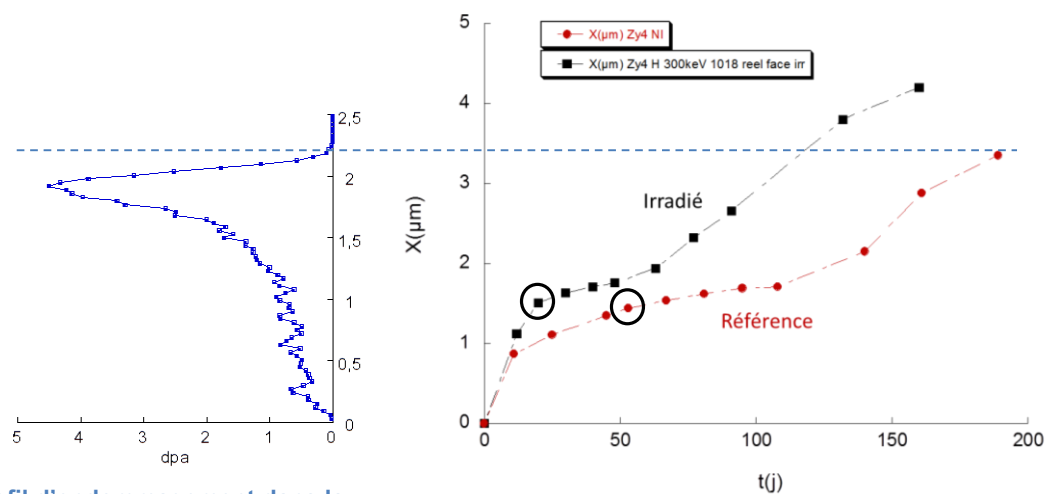


Figure 3.3 : Profil d'endommagement dans la matrice métallique d'un échantillon de Zircaloy-4 irradié avec des protons de 300 keV à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  à 350 °C.

Figure 3.4 : Cinétique d'oxydation entre un échantillon de Zircaloy-4 référence et irradié avec des protons de 300 keV à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  à 350 °C.

En simulant les courbes cinétiques par des lois polynomiales, on en déduit l'évolution de la vitesse d'accroissement de la couche par dérivation de ces lois. La figure 3.5 décrit les variations des vitesses d'oxydation en fonction de l'épaisseur.

D'après la Figure 3.5, l'irradiation de la matrice a un effet marqué dans les premiers instants de l'oxydation alors que le matériau est faiblement endommagé. Il semblerait que dans les premiers instants d'oxydation, la couche d'oxyde a du mal à passiver le matériau. Cette influence cinétique de l'irradiation a tendance à s'estomper au-delà de 15 jours d'oxydation, et ce, jusqu'à l'épaisseur de transition. En post-transition, alors que l'endommagement nucléaire est maximal, l'accroissement de vitesse entre l'irradié et la référence est plus faible que celui mesuré pendant la phase pré-transitoire. En résumé, l'effet de l'irradiation sur la vitesse d'oxydation ne semble pas suivre le profil d'endommagement du métal par les ions.

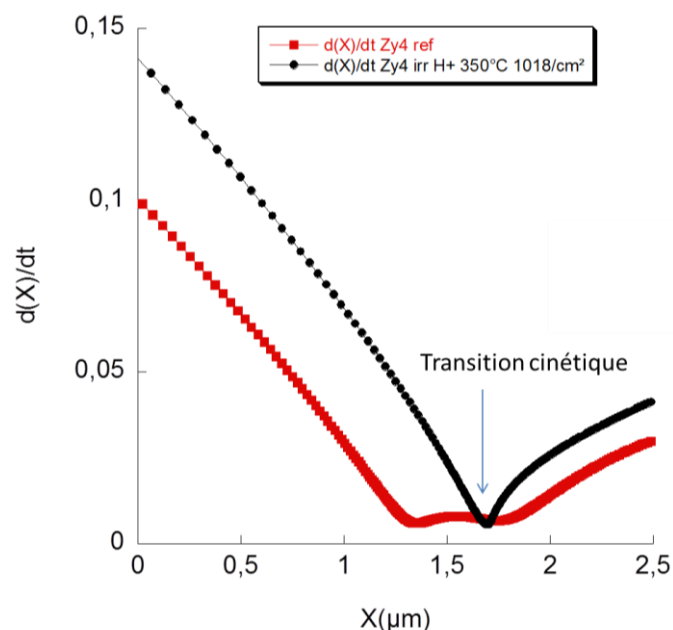


Figure 3.5 : Vitesse d'oxydation en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour un échantillon référence et irradié avec des protons en température et oxydés en autoclave à 360°C.

### 3.1.1.3 Analyses SIMS

Une exposition isotopique est réalisée sur des couches d'oxyde de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$ . Les épaisseurs des échantillons soumis aux expositions isotopiques sont entourées sur les courbes cinétiques de la Figure 3.4.

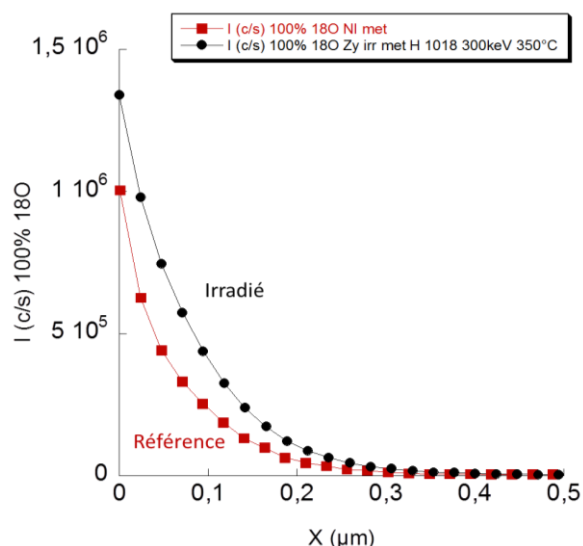


Figure 3.6 : Profils de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  après exposition isotopique de 24h dans des oxydes préformés sur un matériau référence et irradié aux protons en température.

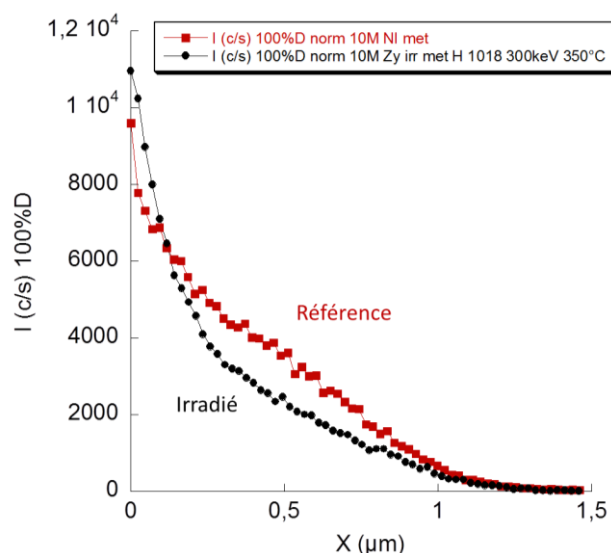


Figure 3.7 : Profils de diffusion du D après exposition isotopique de 24h dans des oxydes préformés sur un matériau référence et irradié aux protons en température.

Comme l'indique la Figure 3.6, après 24 heures d'exposition isotopique, le flux en oxygène 18 est plus important dans l'oxyde formé sur l'échantillon irradié. La différence de flux résulte :

- d'une concentration superficielle en oxygène 18 plus élevée pour l'échantillon irradié.
- d'un coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié plus important.

Conformément aux courbes cinétiques de la Figure 3.4, le flux d'oxygène 18 dans la couche formée sur le métal irradié est typiquement 1,7 fois supérieur à celui du matériau référence.

La Figure 3.7 décrit les profils de diffusion du deutérium dans les couches d'oxyde formées sur un échantillon irradié et référence. La quantité de deutérium intégré en 24 heures est moins importante dans l'oxyde formé sur l'échantillon irradié. De plus, le deutérium semble diffuser légèrement moins profondément dans l'oxyde. Ces résultats indiquent potentiellement une vitesse d'hydruration plus faible pour l'échantillon avec la matrice métallique endommagée dans ces conditions d'irradiation. Ils nécessitent néanmoins d'être corroborés par des analyses complémentaires comme des dosages d'hydrogène par fusion.

Le Tableau 3.2 résume les conditions d'irradiation et les résultats obtenus à partir des analyses SIMS.

Tableau 3.2 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (keV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)	Rapport des flux de diffusion $J(\text{D})/J_{\text{ref}}(\text{D})$
Zircaloy-4	Non irradié					1,5	1	$0,86 \cdot 10^{-15}$	1
	H	300	$10^{18}$	350	0 – 4,5	1,7	1,67	$1 \cdot 10^{-15}$	0,84



#### 3.1.1.4 Microstructure des couches d'oxyde

Les couches d'oxyde ont été ensuite caractérisées par MET. Elles ont été obtenues après oxydation respectivement de 30 jours pour le matériau référence (Figure 3.9) et 14 jours pour le matériau irradié (Figure 3.8). La première observation qui ressort de la Figure 3.9 concerne la forte densité de fissures dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié. Deuxièmement, l'épaisseur d'oxyde pour l'échantillon référence est de  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  après 30 jours d'oxydation alors que l'épaisseur de l'oxyde formé sur l'échantillon irradié est de  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  après 14 jours d'oxydation. Cette observation confirme une nouvelle fois que la vitesse d'oxydation de l'échantillon avec la matrice métallique endommagée est plus élevée que celle du matériau vierge.

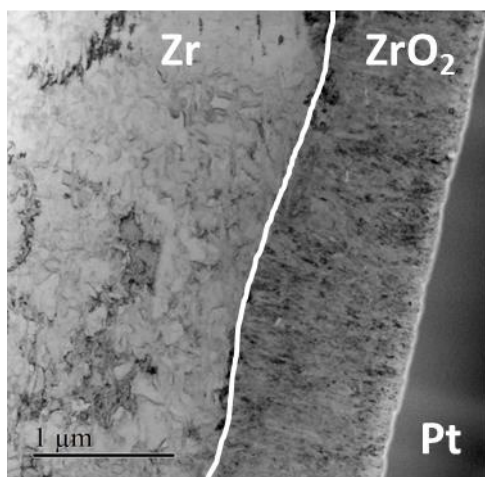


Figure 3.8 : Cliché MET de la microstructure de l'oxyde formé sur un échantillon référence (30 jours d'oxydation).

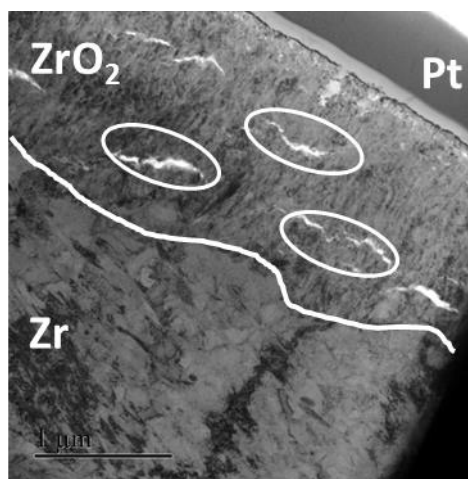


Figure 3.9 : Cliché MET de la microstructure de l'oxyde formé sur un échantillon irradié avec des protons de 300 keV à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  à 350 °C (14 jours d'oxydation).

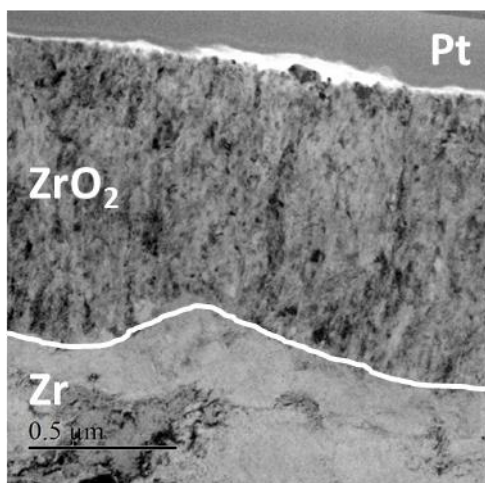


Figure 3.10 : Cliché MET de la microstructure de l'oxyde formé sur un échantillon référence (30 jours d'oxydation).

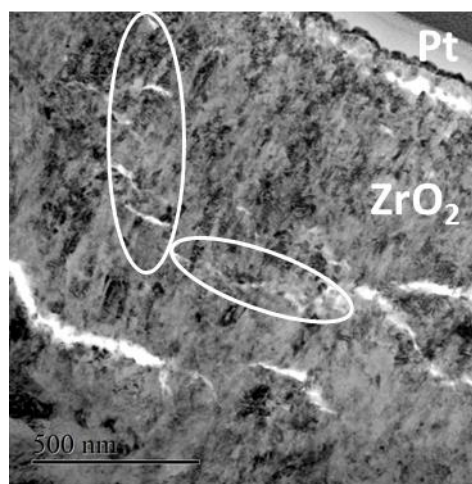


Figure 3.11 : Cliché MET de la microstructure de l'oxyde formé sur un échantillon irradié avec des protons de 300 keV à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  à 350 °C (14 jours d'oxydation).

En comparant les clichés des Figure 3.12 et Figure 3.13, on peut remarquer que la couche d'oxyde en sub-surface formée sur l'échantillon irradié admet une microstructure différente de celle de l'échantillon référence. Elle présente en effet une densité de pores nanométriques jusqu'à 100 nm au-dessous de la surface comme l'illustre la Figure 3.13. Cette sous-couche n'est en revanche pas présente dans l'oxyde formé sur l'échantillon référence.



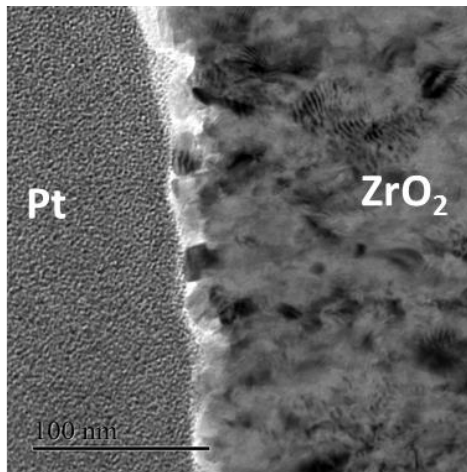


Figure 3.12 : Cliché MET de la surface de l'oxyde formé sur un substrat vierge.

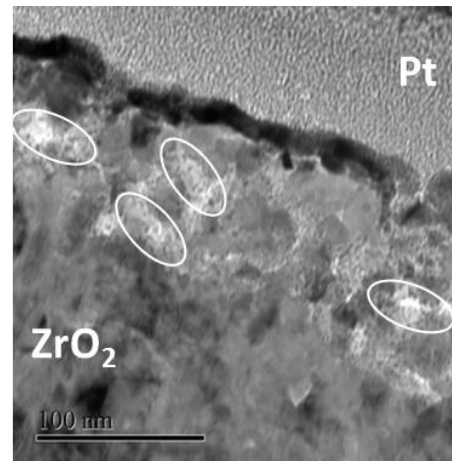


Figure 3.13 : Cliché MET de la surface de l'oxyde formé sur un substrat irradié avec des protons de 300 keV à 350 °C à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$ .

Cette microstructure particulière révèle soit la difficulté de la couche à passiver le matériau soit la présence de courts-circuits de diffusion. Cet état dégradé est probablement à l'origine de l'accroissement de vitesse d'oxydation observée entre l'échantillon irradié et la référence.

### 3.1.2 Effet de l'amorphisation des précipités intermétalliques

Après avoir étudié l'effet de l'endommagement balistique « pur », l'objectif est maintenant d'étudier l'effet de l'amorphisation des phases de Laves sur la corrosion du gainage combustible. D'après la littérature, l'utilisation d'ions lourds à basse température permet d'amorphiser facilement les précipités intermétalliques. La dose d'irradiation est de  $4 \cdot 10^{14} \text{ Zr}^+/\text{cm}^2$  avec un niveau d'endommagement maximal de 0,9 dpa au pic d'implantation situé entre 1 - 1,5  $\mu\text{m}$ . Le matériau irradié a été caractérisé par MET. La lame mince obtenue par amincissement ionique a été prélevée en surface (0,2-0,3 dpa).

#### 3.1.2.1 Imagerie MET

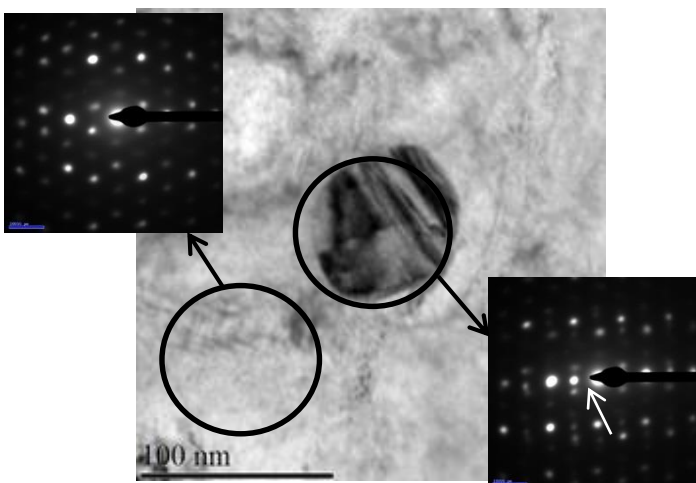


Figure 3.14 : Cliché MET d'un précipité intermétallique cristallin  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  pour un matériau référence.

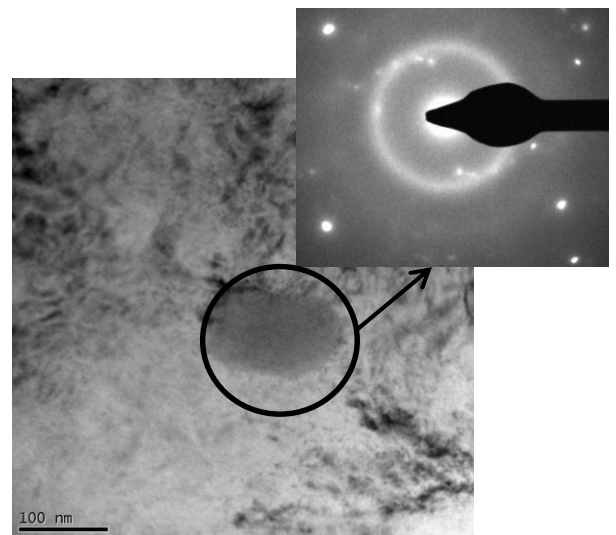


Figure 3.15 : Cliché MET d'un précipité intermétallique amorphe  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  après irradiation aux ions  $\text{Zr}^+$ .

Comme le montre la Figure 3.14, les précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  sont parfaitement cristallins dans la matrice métallique de l'alliage non irradié. Après irradiation, une amorphisation totale des précipités intermétalliques  $Zr(Fe,Cr)_2$  est constatée dans la partie la moins endommagée (la lame mince étant prélevée en surface). La présence d'anneaux diffus sur le cliché de diffraction des électrons présenté sur la Figure 3.15 est révélatrice d'une structure amorphe du précipité intermétallique dans la matrice métallique irradiée.

Remarque : Les boucles de dislocations de type  $\langle a \rangle$  ont été très rarement observées lors de ces analyses par MET. Vraisemblablement, la densité des boucles est très faible dans la lame mince prélevée dans les 150 premiers nm à la surface de l'échantillon irradié aux ions Zr.

### 3.1.2.2 Cinétiques d'oxydation

La Figure 3.17 présente les cinétiques d'oxydation d'un matériau irradié et référence en conditions représentatives de celles des REP. Très peu de modifications entre ces deux courbes sont observées. Un léger décrochement de la vitesse d'oxydation du matériau irradié est cependant apparent après 55 jours d'oxydation. Ce léger accroissement de vitesse correspond, d'après la Figure 3.16, à l'oxydation de la partie métallique la plus endommagée située au-delà de 1  $\mu m$  sous la surface dans le métal. Or, les précipités intermétalliques sont déjà amorphes près de la surface de l'échantillon où l'endommagement est le plus faible et aucun effet n'est observé lors de l'oxydation de cette partie du matériau. Il est probable que l'effet cinétique observé après 55 jours d'oxydation ne résulte pas de l'amorphisation des précipités mais d'autres facteurs métallurgiques. Sachant que tous les précipités sont amorphes dans la matrice jusqu'à une profondeur de 2  $\mu m$ , il est probable qu'il résulte non pas de l'amorphisation mais de l'évolution de la densité de boucles de dislocations avec l'endommagement.

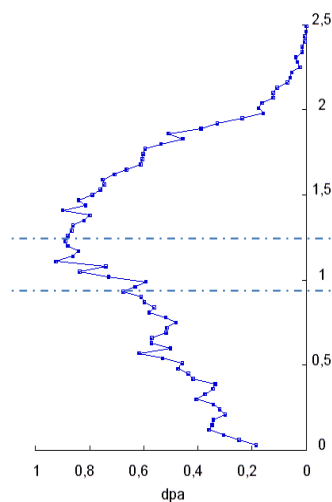


Figure 3.16 : Profil d'endommagement dans le métal irradié par des ions Zr de 1 MeV à  $4.10^{14}/cm^2$ .

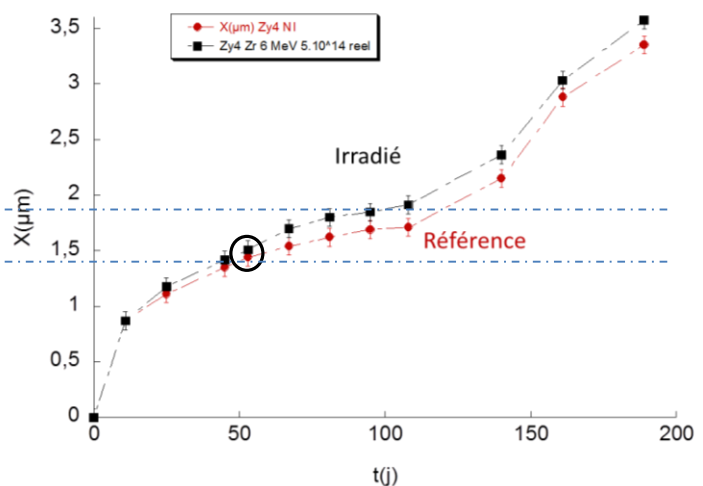
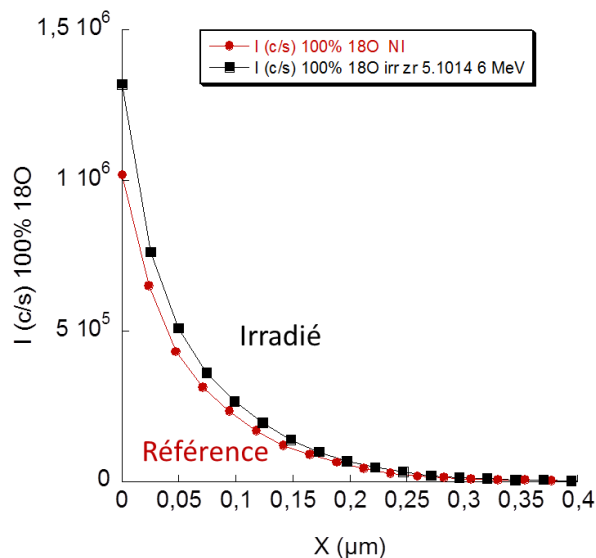


Figure 3.17 : Cinétique d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 référence et avec la matrice métallique irradiée avec des ions zirconium à un niveau d'endommagement de 0,9 dpa.

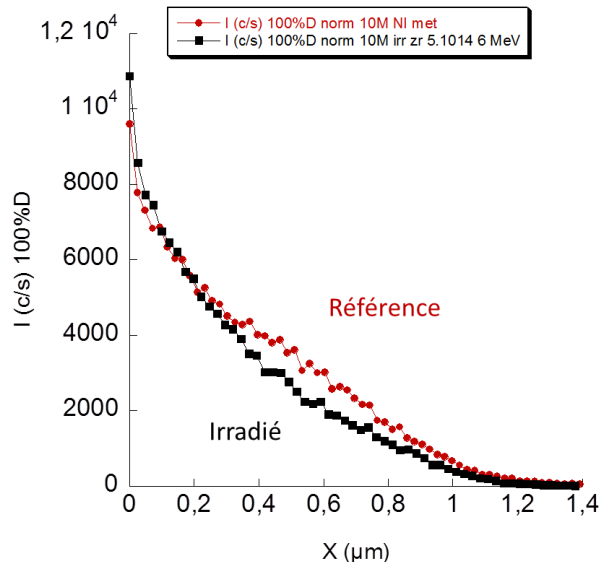
Des expositions isotopiques de 24 heures dans un milieu type REP enrichi en  $^{18}O$  et D ont été réalisées sur des échantillons préoxydés jusqu'à 1,5  $\mu m$ , c'est-à-dire jusqu'à la zone d'oxydation de la matrice métallique la plus endommagée.

### 3.1.2.3 Analyses SIMS

Les profils de diffusion de l'oxygène 18 et du deutérium dans les couches d'oxyde de 1,5  $\mu\text{m}$  préformées sur un alliage Zircaloy-4 référence et irradié aux ions zirconium après 24h d'exposition isotopique sont respectivement présentés sur les Figure 3.18 et Figure 3.19.



**Figure 3.18 : Profils de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  après exposition isotopique de 24h dans des oxydes préformés sur un matériau référence et irradié aux ions zirconium à 0,9 dpa.**



**Figure 3.19 : Profils de diffusion du D après exposition isotopique de 24h dans des oxydes préformés sur un matériau référence et irradié aux ions zirconium à 0,9 dpa.**

Nous pouvons observer sur la Figure 3.18 que la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$  est légèrement supérieure dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié comparativement à celle de l'échantillon non irradié. De ce fait, le flux de diffusion est légèrement plus important pour l'échantillon irradié. L'accroissement de flux est de l'ordre de 20-25 % par rapport à la référence ce qui est cohérent avec la légère augmentation de la vitesse d'oxydation du matériau irradié observée sur les courbes cinétiques de la Figure 3.17. Concernant les profils de diffusion du deutérium indiqués sur la Figure 3.19, le deutérium diffuse un peu moins profondément dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié et le flux de diffusion est globalement inchangé.

Ces résultats confirment le léger effet de l'irradiation aux ions Zr sur la vitesse d'oxydation de la zone la plus endommagée de l'alliage.

Le Tableau 3.3 récapitule les conditions d'irradiation et les résultats cinétiques déduits des analyses SIMS.

**Tableau 3.3 : Paramètres d'irradiation, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)	Rapport des flux de diffusion $J(\text{D})/J_{\text{ref}}(\text{D})$
Zircaloy-4	Non irradié				1,5	1	$0,86 \cdot 10^{-15}$	1
	Zr	6	$4 \cdot 10^{14}$	0,2 – 0,9	1,5	1,23	$0,89 \cdot 10^{-15}$	0,9

### 3.1.3 Accroissement de la concentration en fer dans la matrice métallique

L'objectif de ces irradiations est de simuler l'influence couplée de l'accroissement de la concentration en fer dans la matrice métallique, de l'amorphisation des précipités intermétalliques et du dommage balistique sur la corrosion du gainage combustible. Ces expérimentations sont réalisées pour simuler l'augmentation de la concentration en fer dans la matrice métallique lors de l'appauvrissement en fer de la partie amorphisée des précipités. Le matériau irradié a été caractérisé par MET. La lame mince a été prélevée en surface pour l'échantillon irradié avec la fluence la plus faible (0,2 dpa).

#### 3.1.3.1 Imagerie MET

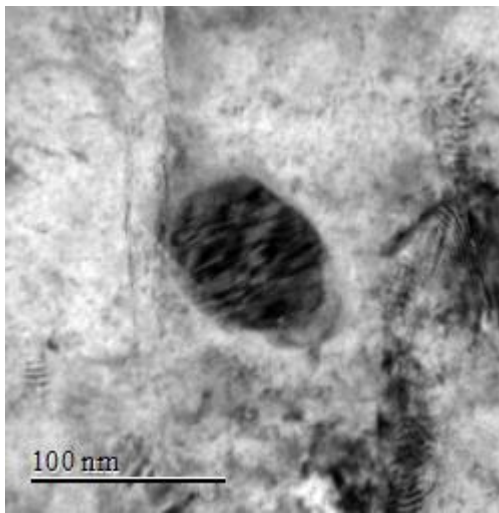


Figure 3.20 : Cliché MET d'un précipité intermétallique cristallin  $Zr(Fe,Cr)_2$  pour un matériau référence.

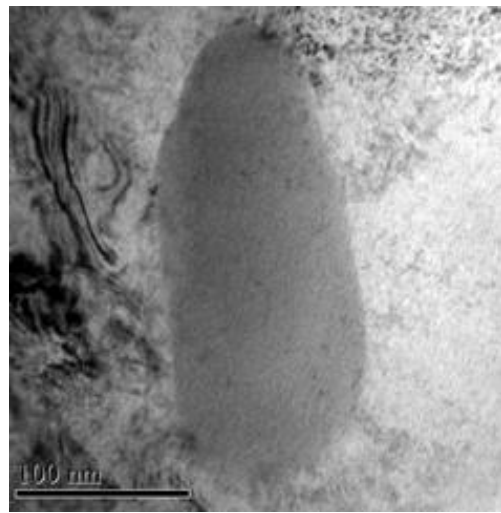


Figure 3.21 : Cliché MET d'un précipité intermétallique amorphe  $Zr(Fe,Cr)_2$  après irradiation aux ions  $Fe^+$  à un niveau d'endommagement de 0,2 dpa.

Le contraste uniforme du précipité intermétallique visible sur la Figure 3.21 indique que sa structure est amorphe même à faible dose, comme pour l'irradiation avec les ions  $Zr^+$ . En conclusion, les précipités intermétalliques sont une nouvelle fois totalement amorphisés après irradiation y compris dans la zone la moins endommagée. Par ailleurs, très peu de boucles de dislocations ont été observées lors de ces analyses.

### 3.1.3.2 Courbes cinétiques

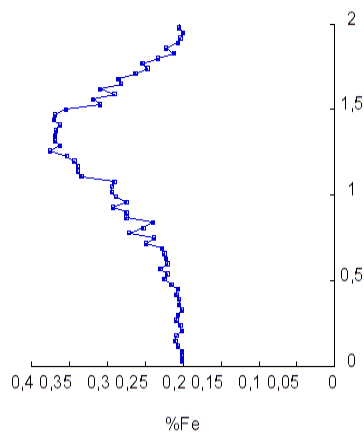


Figure 3.22 : Profil d'enrichissement en fer de la matrice métallique implantée avec des ions fer de 1 MeV à une fluence de  $5.10^{15}/\text{cm}^2$ .

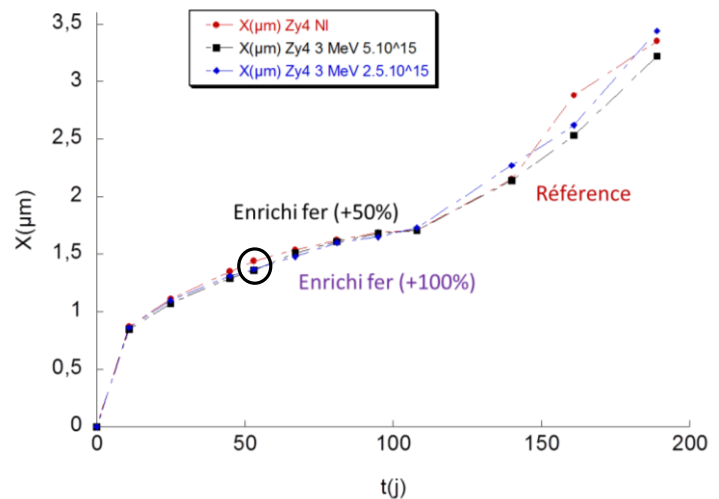


Figure 3.23 : Cinétique d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 référence et avec la matrice métallique irradiée et enrichie avec des ions Fer à un niveau d'endommagement de 0,7 et 1,3 dpa.

Les courbes cinétiques de la Figure 3.23 ne mettent pas en évidence de différence de comportement en corrosion entre les échantillons implantés et la référence. L'irradiation avec les ions Zr indiquée précédemment a révélé très peu d'effet de l'amorphisation des phases de Laves. Ces expériences confirment ce résultat et montrent également que l'enrichissement en Fer de la matrice métallique ne s'est pas traduit par une augmentation de la vitesse d'oxydation de l'alliage.

Des expositions isotopiques de 24 heures ont également été réalisées sur des échantillons préoxydés jusqu'à 1,5  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.3.3 Analyses SIMS

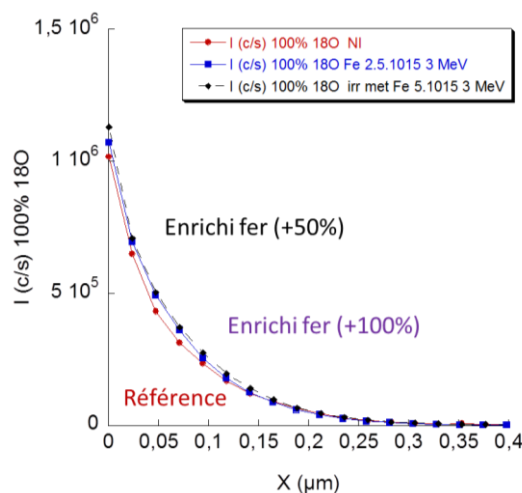


Figure 3.24 : Profils de diffusion de l'oxygène après 24h d'exposition isotopique en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  (20/80%) dans des couches d'oxyde préformées en  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  sur un alliage Zircaloy-4 référence et irradiés aux ions Fer.

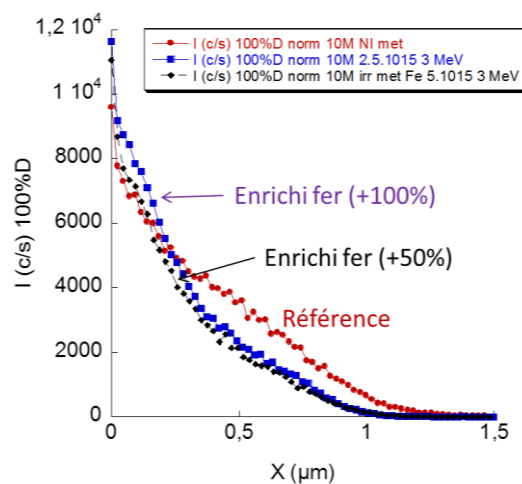


Figure 3.25 : Profils de diffusion du deutérium après 24h d'exposition isotopique en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  (20/80%) dans des couches d'oxydes préformées en  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  sur un alliage Zircaloy-4 référence et irradiés aux ions Fer.

Comme le montre la Figure 3.24, et conformément aux courbes cinétiques d'oxydation présentées précédemment, aucune différence sur les profils de diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxyde n'est observée entre l'échantillon référence et les échantillons enrichis en Fer.

En conclusion, l'augmentation de la concentration en fer de la matrice métallique ne semble pas influencer sur la vitesse d'oxydation de l'alliage.

La Figure 3.25 montre que le deutérium diffuse un peu moins profondément dans la couche d'oxyde formée sur les échantillons irradiés. Il est de ce fait envisageable que la prise d'hydrogène de ces matériaux irradiés et implantés en fer soit un peu plus faible que celle du Zy4 référence.

Le Tableau 3.4 résume les conditions d'irradiation et les résultats issus des analyses SIMS.

**Tableau 3.4 : Paramètres d'irradiation, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)	Rapport des flux de diffusion $J(\text{D})/J_{\text{ref}}(\text{D})$
Zircaloy-4	Non irradié				1,5	1	$0,86 \cdot 10^{-15}$	1
	Fe	1	$2,5 \cdot 10^{15}$	0,1 – 0,6	1,5	1,06	$0,87 \cdot 10^{-15}$	0,8
	Fe	1	$5 \cdot 10^{15}$	0,2 – 1,3	1,5	1,08	$0,89 \cdot 10^{-15}$	0,8

### 3.1.4 Bilan sur l'alliage Zy4 avec la matrice métallique irradiée

Les résultats des expériences d'irradiation effectuées précédemment ont participé à la compréhension du comportement en corrosion de l'alliage Zircaloy-4 irradié. Les conditions d'irradiation ont spécifiquement été choisies pour séparer les contributions de chaque modification métallurgique observée en REP et quantifier leur impact respectif sur la corrosion de l'alliage Zy4.

- La formation de boucles de dislocation de type <a> par irradiation de la matrice Zy4 aux protons en température induit un accroissement sensible de la vitesse d'oxydation de l'alliage.
- L'irradiation aux ions zirconium à température ambiante a révélé une absence d'effet de l'amorphisation des phases de Laves sur la vitesse d'oxydation du matériau. Néanmoins, un léger effet accélérateur de la vitesse d'oxydation a été observé au maximum de l'endommagement par les ions (0,8 dpa), probablement lié à l'accroissement de la densité des boucles de dislocation.
- L'enrichissement en fer de la matrice métallique par implantation d'ions fer ne s'est également pas traduit par un accroissement de la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4. Cette expérience a par ailleurs confirmé l'absence d'effet de l'amorphisation des phases de Laves sur la vitesse.

De plus, les profils de diffusion du deutérium indiquent, dans le cas de chaque expérience, une vitesse d'hydruration légèrement moins élevée de l'alliage après irradiation. Ces résultats demandent néanmoins confirmation par des études complémentaires.

Les différents points investigués seront discutés dans le paragraphe 3.4.



## 3.2 Alliage M5®

Rappelons les évolutions métallurgiques de cet alliage observées en réacteur (Tableau 3.5).

Tableau 3.5 : principales modifications structurales de la matrice métallique de l'alliage M5® en réacteur.

	Neutrons
M5®	<ul style="list-style-type: none"><li>- Boucles de dislocation &lt;a&gt; (premier cycle)</li><li>- Boucles &lt;c&gt; (au-delà de 5 dpa)</li><li>- Précipitation des aiguilles de <math>\beta</math>-Nb</li><li>- Appauvrissement en niobium des précipités <math>\beta</math>-Nb</li><li>- Accroissement de taille des précipités <math>\beta</math>-Nb</li></ul>

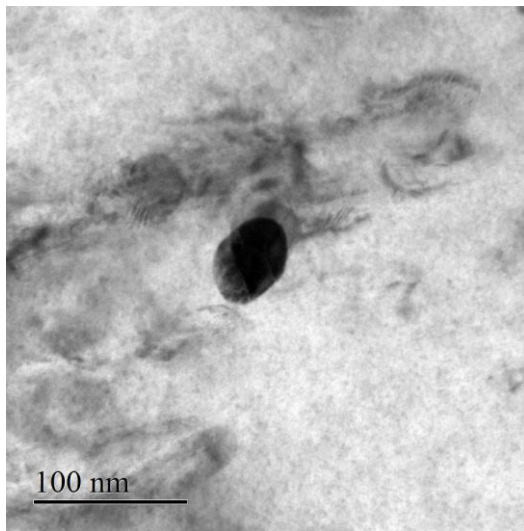
Parmi ces modifications, nous allons reproduire, par irradiation ionique, les boucles de dislocations <a> et la précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb. L'effet de l'amorphisation des précipités intermétallique  $Zr(Fe,Nb)_2$  sera également investigué même si cette modification ne se produit pas dans les REP.

### 3.2.1 Effet du dommage et de la précipitation d'aiguilles de $\beta$ -Nb

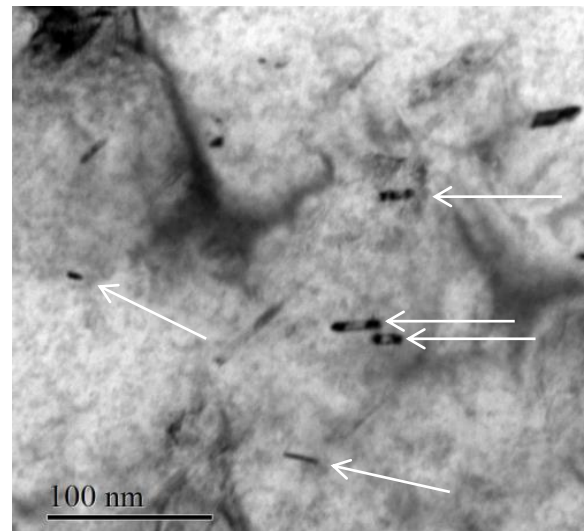
L'objectif est de précipiter, par irradiation aux ions, des aiguilles de  $\beta$ -Nb tout en créant des boucles de dislocation dans la matrice. Comme pour l'alliage Zircaloy-4, une irradiation avec des protons en température simule de manière satisfaisante les dommages d'irradiation par les neutrons en termes de taille et de densité de boucles de dislocation. C'est pourquoi nous avons également irradié cet alliage avec des protons à 350°C à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$ .

#### 3.2.1.1 Microstructure des matériaux métalliques irradiés

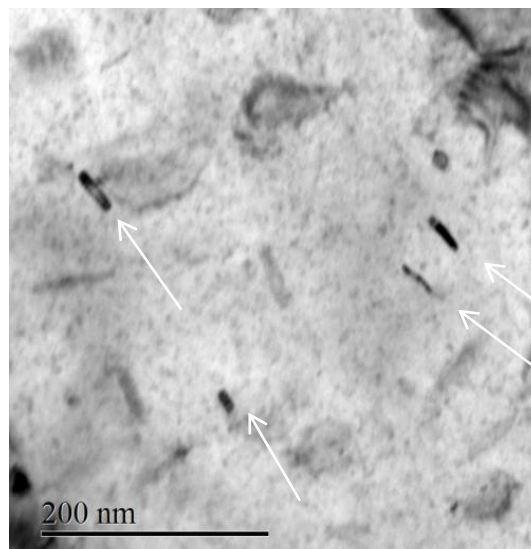
Les clichés MET présentés sur les Figure 3.27 et Figure 3.28 révèlent que l'irradiation avec les protons en température induit une précipitation d'aiguilles similaires à celles observées lors de l'irradiation par les neutrons de l'alliage en réacteur. Cependant, les tailles des aiguilles sont relativement hétérogènes, elles sont uniformément réparties contrairement à la distribution alignée des aiguilles de  $\beta$ -Nb suivant un plan cristallin de la matrice lors de l'irradiation par les neutrons dans le cœur d'un REP. Elles ont typiquement une largeur de 2 à 20 nm et une longueur comprise entre 10 et 100 nm pour les plus longues, dans le cas de l'irradiation aux ions, alors qu'elles sont plus fines (2 nm maximum) et moins longues (10 nm maximum) dans le cas de l'irradiation par les neutrons en réacteur [Doriot, 2005].



**Figure 3.26 : Cliché MET d'un précipité  $\beta$ -Nb dans la matrice métallique d'un matériau référence.**



**Figure 3.27 : Cliché MET d'aiguilles de  $\beta$ -Nb précipités par irradiation aux protons en température.**



**Figure 3.28 : Cliché MET d'aiguilles de  $\beta$ -Nb précipités par irradiation aux protons en température.**

On peut également observer, sur ces clichés, la présence de petites boucles de dislocations de type  $\langle a \rangle$  semblables à celles observées sur l'alliage Zircaloy-4 irradié dans les mêmes conditions, mais en quantité moins importante. Pour valider la présence de niobium dans ces nouveaux précipités, une analyse EDS des aiguilles est présentée dans le paragraphe suivant.

#### 3.2.1.2 EDS

Un cliché MET du précipité analysé ainsi que la distribution du niobium dans celui-ci sont indiqués respectivement sur les Figure 3.29 et Figure 3.30.



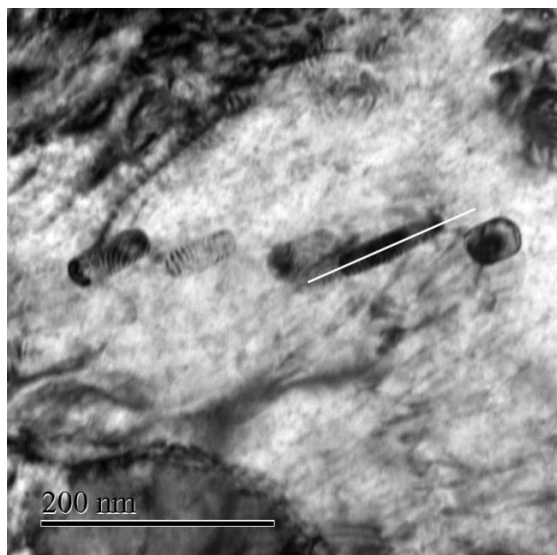


Figure 3.29 : Aiguilles de  $\beta$ -Nb précipités dans l'alliage M5<sup>®</sup> après irradiation avec des protons en température.

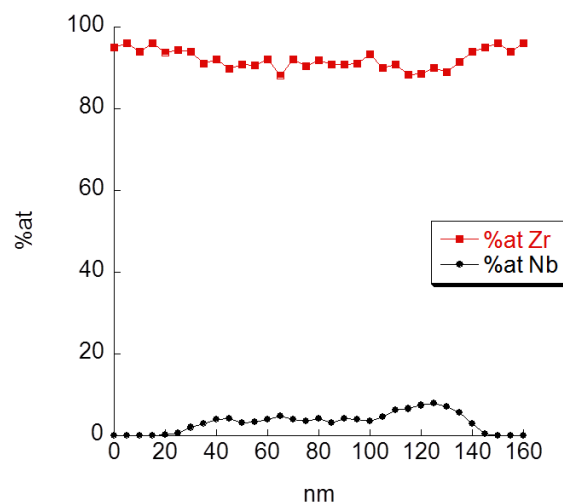


Figure 3.30 : Profil de concentration en niobium, suivant la ligne blanche, d'une aiguille de  $\beta$ -Nb indiquée sur la figure de gauche.

La limite de détection des analyses EDS n'a pas permis de quantifier le niobium en solution dans la matrice métallique. En revanche, le profil de cet élément au niveau du précipité révèle une concentration supérieure en niobium par rapport à celle dans la matrice. Compte tenu de la taille de l'objet par rapport à l'épaisseur de la lame mince, il s'agit de précipités riches en niobium semblables à des aiguilles de  $\beta$ -Nb générées dans le cœur des REP.

Le paragraphe suivant s'intéresse au comportement en corrosion de ce matériau irradié comparativement à son homologue référence.

### 3.2.1.3 Courbes cinétiques

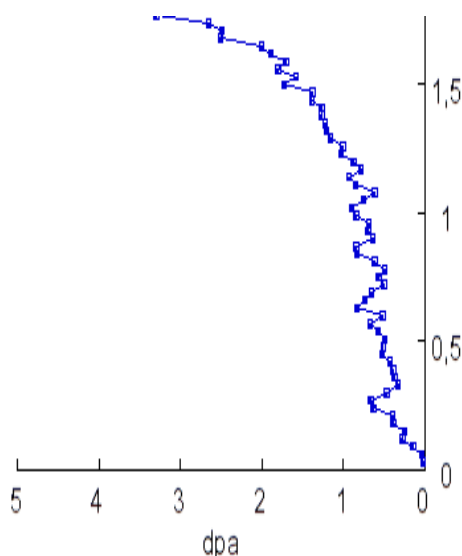


Figure 3.31 : Profil d'endommagement dans la matrice métallique d'un échantillon de M5<sup>®</sup> référence et irradié avec des protons de 300 keV à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  à 350 °C.

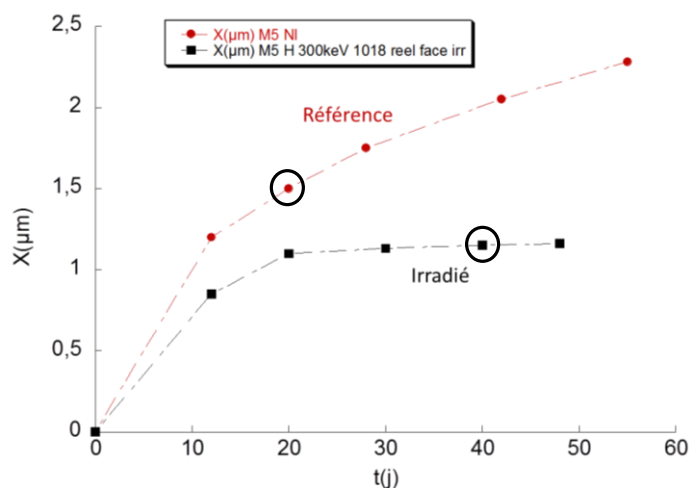
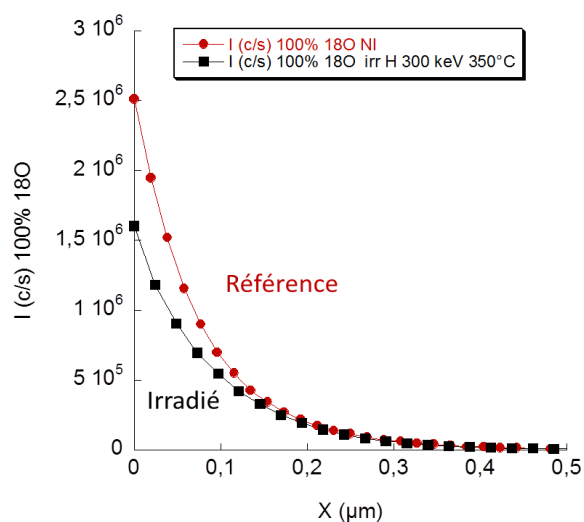


Figure 3.32 : Cinétique d'oxydation entre un échantillon de M5<sup>®</sup> référence et irradié avec des protons de 300 keV à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  à 350 °C.

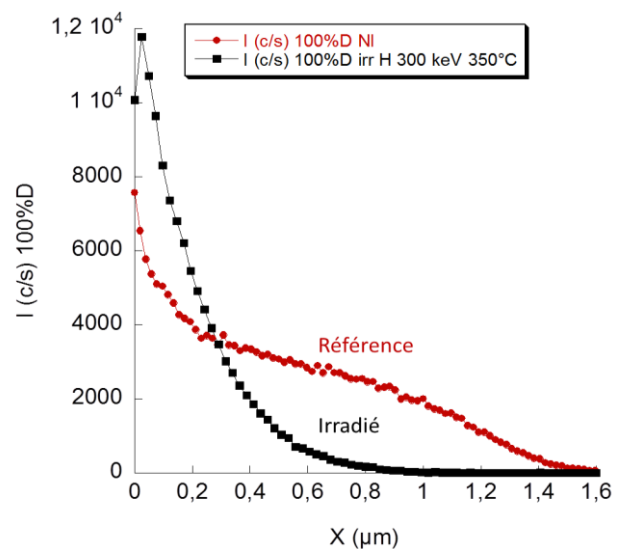
Les courbes cinétiques du matériau référence et irradié présentées sur la Figure 3.32 montrent que la vitesse d'oxydation de l'échantillon irradié est nettement inférieure à celle de l'échantillon

référence. De plus, alors que l'on oxyde un métal théoriquement de plus en plus endommagé, la vitesse d'oxydation a tendance à diminuer pour devenir très faible après 40 jours. A ce stade, il est difficile d'identifier si la modification de la vitesse d'oxydation est liée à l'endommagement du métal ou à la précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb. Le paragraphe 3.3 consacré à l'irradiation avec des ions zirconium permettra de conclure sur l'origine de cet effet. Cependant, si la précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb entraîne effectivement une diminution de la concentration en niobium en solution solide dans l'alliage, ces résultats rejoignent ceux de la littérature et confirment que la vitesse d'oxydation de cet alliage est dépendante de la concentration en niobium en solution solide dans le métal [Jeong, 2002][Dali, 2007][Barberis, 2004][Tupin, 2002].

### 3.2.1.4 Analyses SIMS



**Figure 3.33 : Profils de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  après exposition isotopique de 24h dans des oxydes préformés sur un matériau référence et irradié aux protons en température.**



**Figure 3.34 : Profils de diffusion du D après exposition isotopique de 24h dans des oxydes préformés sur un matériau référence et irradié aux protons en température.**

La Figure 3.33 décrit le profil de diffusion de l'oxygène 18 dans les couches d'oxyde après 24h d'exposition isotopique. On peut remarquer, tout d'abord, que le flux de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  est moins élevé dans l'oxyde formé sur l'échantillon irradié. Cette diminution du flux de diffusion de l'oxygène, et donc de la vitesse d'oxydation, résulte principalement de la réduction de la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$  dans l'oxyde formé sur l'échantillon irradié.

Ce résultat est cohérent avec une vitesse d'oxydation de l'échantillon irradié plus faible que celle de l'échantillon référence.

En revanche, le coefficient de diffusion de l'oxygène est plus important dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié. Cette observation est identique à celle relevée dans le cas de l'alliage Zircaloy-4 irradié dans les mêmes conditions.

Concernant les profils de diffusion du deutérium dans la couche, le flux de diffusion dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié est 30% plus faible que le flux dans la couche d'oxyde formée sur un matériau sain. La concentration superficielle est également bien plus élevée dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié mais le deutérium diffuse beaucoup moins profondément lors des 24h d'exposition isotopique. Il est difficile de conclure définitivement à partir de ces résultats mais cette faible profondeur de pénétration pourrait se traduire par une diminution du flux de diffusion de l'hydrogène dans la partie interne de l'oxyde formé sur ce matériau. En effet, il est montré dans la littérature que la vitesse d'absorption de

l'hydrogène par le matériau est contrôlée par sa diffusion dans la partie interne de l'oxyde. [Bisor, 2015]

**Table 3.1 : Paramètres d'irradiation, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (keV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	Rapport des flux de diffusion $J(D)/J_{\text{ref}}(D)$
M5®	Non irradié					1,5	1	$1,1 \cdot 10^{-15}$	1
	H	300	$10^{18}$	350	0 – 4,5	1,2	0.73	$1,4 \cdot 10^{-15}$	0.7

Comme évoqué dans la revue bibliographique, la concentration en niobium à la surface de l'oxyde est un paramètre influent sur la cinétique de corrosion de l'alliage M5®. Les analyses XPS suivantes ont pour objet d'étudier le lien entre la concentration en niobium à la surface de l'oxyde et la vitesse d'oxydation des matériaux référence et irradié.

### 3.2.1.5 XPS

Lors de la quantification du niobium à la surface de l'oxyde, cinq analyses ont été effectuées sur des zones différentes de l'échantillon.

**Tableau 3.6 : Concentration en niobium à la surface de l'oxyde formé sur un matériau référence et sur un matériau irradié aux protons en température.**

Matériau	Ion	Energie (keV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Temps d'oxydation (jours)	Nombre de scans	%atomique de niobium en surface
M5®	Non irradié					1,5	20	5	4,3 (+/- 0,3)
	H	300	$10^{18}$	350	0 – 4,5	1,2	50	5	3 (+/- 0,3)

Les analyses XPS révèlent une concentration superficielle en niobium plus faible à la surface de la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié. D'après la littérature, l'augmentation de la teneur en niobium ségrégé en surface a tendance à réduire légèrement la vitesse d'oxydation [Dali, 2007][Tupin, 2015]. Comme cette dernière décroît nettement après irradiation de la matrice, la réduction de la quantité ségrégée n'est certainement pas à l'origine de la variation de la vitesse. Par ailleurs, si l'irradiation entraîne la précipitation d'aiguilles de  $\beta\text{-Nb}$ , la concentration de niobium en solution solide diminue dans le matériau métallique et est donc probablement réduite dans l'oxyde aussi.

Enfin, on pourrait donc en conclure que la quantité de niobium ségrégé décroît probablement avec la teneur en niobium en solution solide dans l'oxyde. Cette observation appuie l'hypothèse que la source du niobium ségrégé est celle issue de la solution solide et non des précipités  $\beta\text{-Nb}$  dans la couche [Dali, 2007].

### 3.2.1.6 Microstructure de l'oxyde

Les clichés MET de la microstructure de l'oxyde formé sur le matériau référence et irradié sont présentés sur les Figure 3.35 et Figure 3.36.

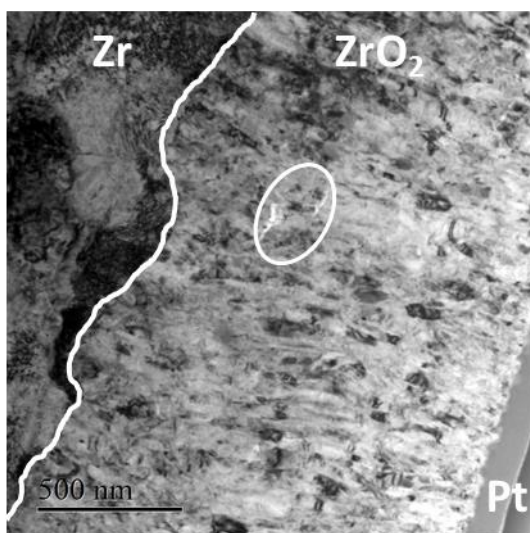


Figure 3.35 : Cliché MET de la microstructure de l'oxyde formé sur un échantillon référence (12 jours d'oxydation).

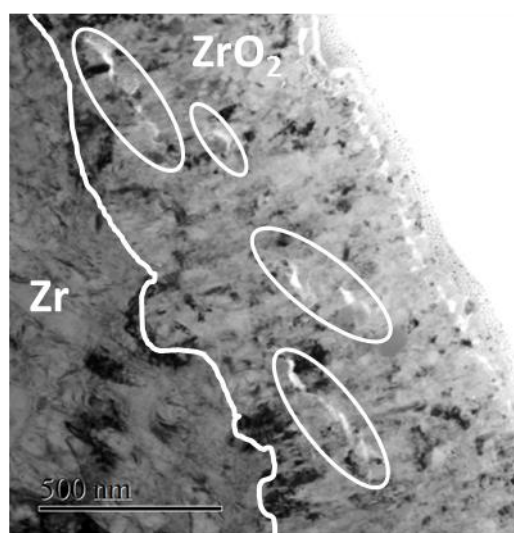


Figure 3.36 : Cliché MET de la microstructure de l'oxyde formé sur un échantillon irradié avec des protons de 300 keV à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  à 350 °C (12 jours d'oxydation).

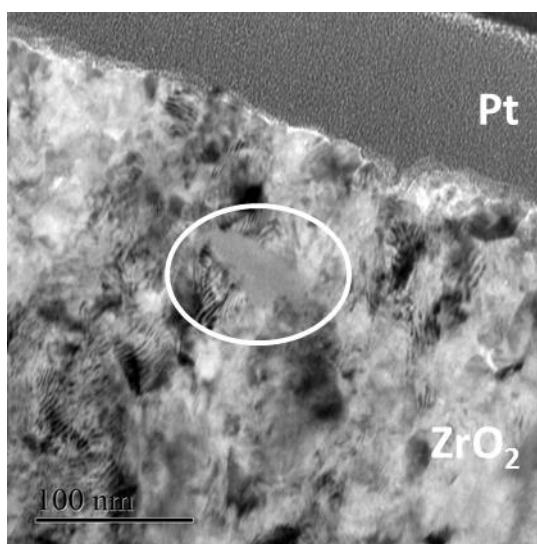


Figure 3.37 : Cliché MET de la microstructure de l'oxyde formé sur un échantillon référence avec un précipité de  $\beta\text{-Nb}$  à l'état oxydé et amorphe (12 jours d'oxydation).

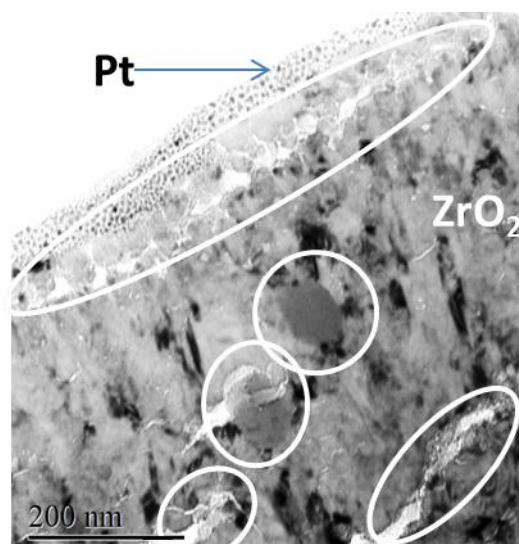


Figure 3.38 : Cliché MET de la microstructure de l'oxyde formé sur un échantillon irradié avec des protons de 300 keV à une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  à 350 °C. Des précipités de  $\beta\text{-Nb}$  à l'état oxydé et amorphe y sont visibles (12 jours d'oxydation).

Après oxydation des échantillons référence et irradié en conditions représentatives de celles des REP, on remarque tout d'abord que la microstructure de l'oxyde formé sur l'alliage M5<sup>®</sup> référence est relativement dense. Très peu de fissures sont présentes dans cet oxyde pré-transitoire. En revanche, l'oxyde formé sur le métal irradié est fissuré. Cet état de la couche d'oxyde nous rappelle celui de l'oxyde formé sur l'alliage Zircaloy-4 irradié dans les mêmes conditions. De nombreuses fissures sont présentes dans le volume de l'oxyde. De plus, la surface de l'échantillon est également poreuse, les premiers grains équiaxes en surface semblent décollés du reste de l'oxyde comme cela peut être le cas pour l'oxyde formé sur l'alliage Zircaloy-4 irradié.

En conclusion, l'irradiation avec les protons à 350°C se traduit par la formation d'un oxyde avec une microstructure similaire pour les deux alliages. En revanche, et contrairement au Zy4, l'épaisseur d'oxyde formé sur le M5<sup>®</sup> irradié est plus faible (0,7  $\mu\text{m}$ ) comparativement à l'épaisseur d'oxyde formé sur l'échantillon référence pendant 12 jours (1,4  $\mu\text{m}$ ).



### 3.2.2 Effet du dommage balistique et de l'amorphisation des phases de Laves

L'irradiation avec des ions zirconium a pour objectif de découpler l'influence des boucles induites par le dommage balistique de celle de la précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb sur la corrosion de l'alliage M5<sup>®</sup>.

#### 3.2.2.1 Imagerie MET

A l'instar du Zy4, les phases de laves sont également amorphisées quel que soit le niveau d'endommagement de la matrice. En effet, même dans la zone la moins endommagée, en surface, le contraste uniforme révélé sur la Figure 3.40 sur la lame mince prélevée en surface traduit l'amorphisation totale des précipités.

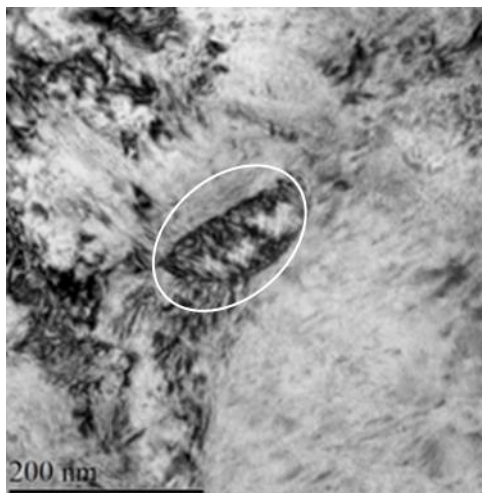


Figure 3.39 : Cliché MET d'un précipité intermétallique cristallin  $\text{Zr(Fe,Nb)}_2$  pour un matériau référence.

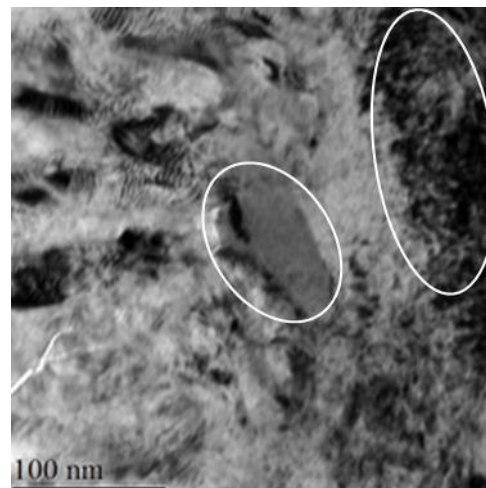


Figure 3.40 : Cliché MET d'un précipité intermétallique amorphe  $\text{Zr(Fe,Nb)}_2$  et de boucles de dislocations de type <a> après irradiation aux ions  $\text{Zr}^+$ .

De plus, aucune aiguille de  $\beta$ -Nb n'a été observée dans cet échantillon. La présence de boucles de type <a> en relativement grandes quantités est également mise en évidence sur la Figure 3.40.

#### 3.2.2.2 Courbes cinétiques

Les cinétiques d'oxydation de l'alliage M5<sup>®</sup> référence et irradié avec des ions zirconium sont présentées sur la Figure 3.42.

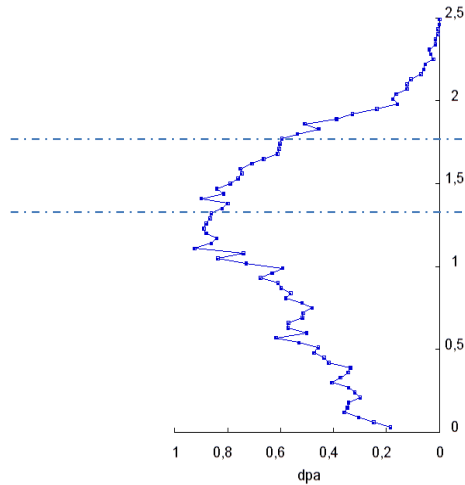


Figure 3.41 : Profil d'endommagement dans le métal irradié par des ions zirconium de 6 MeV à  $4.10^{14}/\text{cm}^2$ .

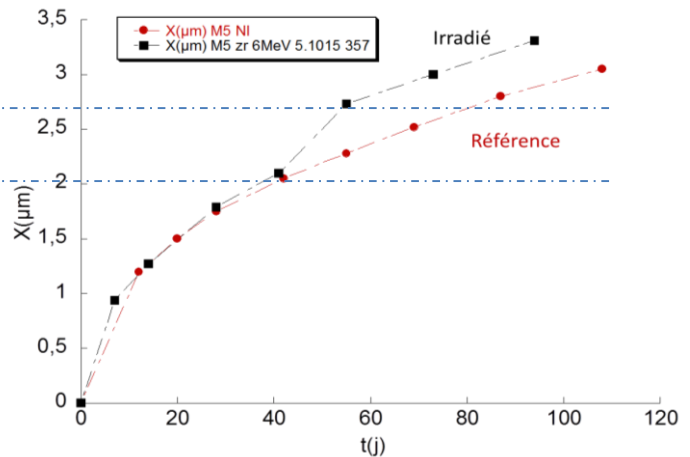


Figure 3.42 : Cinétique d'oxydation de l'alliage M5® référence et avec la matrice métallique irradiée avec des ions zirconium à un niveau d'endommagement de 0,9 dpa.

Lors de l'oxydation de la partie externe de l'échantillon irradié, c'est-à-dire de la partie la moins endommagée, la vitesse d'oxydation est quasi identique à celle de l'échantillon référence. Les précipités intermétalliques étant amorphes dans cette zone, ces résultats montrent que l'amorphisation des précipités intermétalliques n'a que peu d'influence sur la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium. En revanche, un accroissement de la vitesse d'oxydation est observé lorsque la partie métallique la plus endommagée par l'irradiation s'oxyde (après 40 jours). Cela semble montrer qu'une accélération de la vitesse d'oxydation apparaît au-delà d'un certain niveau de dommage nucléaire et ceci, pour les deux matériaux ( $\sim 0,8$  dpa).

Aucune précipitation d'aiguilles riches en niobium n'a eu lieu lors de cette expérimentation. De plus, l'alliage M5® irradié avec les ions zirconium s'oxyde plus rapidement.

En résumé, la diminution de la concentration en niobium en solution solide dans le métal et/ou dans l'oxyde est certainement à l'origine de la réduction de la vitesse d'oxydation du matériau irradié avec les protons en température.

### 3.2.3 Bilan

De même que pour le Zy4, l'amorphisation des précipités intermétalliques n'a aucun effet sur la vitesse de corrosion du M5®. Ensuite, une augmentation significative de la vitesse d'oxydation est cependant observée à partir d'un niveau d'endommagement avoisinant les 0,8 dpa par irradiation aux ions zirconium à 20°C. Au-delà de ce niveau, la présence des boucles de dislocations entraînent probablement une augmentation de la vitesse d'oxydation de l'alliage, phénomène analogue à celui constaté sur l'alliage Zircaloy-4.

En revanche, une irradiation aux protons à 350°C considérée comme représentative de celle des neutrons en réacteur génère des boucles  $\langle a \rangle$  dans l'alliage M5 mais entraîne aussi une précipitation d'aiguilles de  $\beta$ -Nb. Ce phénomène induit une diminution significative de la vitesse d'oxydation de l'alliage M5®.

Enfin, les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde révèlent que la profondeur de pénétration de l'hydrogène dans l'oxyde formé sur l'alliage irradié est nettement plus faible que celle dans le matériau référence. Cette réduction pourrait se traduire par une diminution significative de la prise d'hydrogène de ce matériau. Cependant, des études complémentaires doivent être réalisées pour conclure définitivement sur cette variation.

### 3.3 Micro-diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron

Ces analyses ont été réalisées sur des oxydes de 1,5 µm environ formés sur les alliages Zircaloy-4 et M5® irradiés avec les protons de 300 keV à 350°C. Le tableau 3.7 décrit les échantillons analysés.

Tableau 3.7 : descriptif des échantillons lors des analyses µ-DRX par rayonnement synchrotron.

Matériaux	Ion	Energie (keV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde (µm)	Temps d'oxydation (jours)
Zircaloy-4	Non irradié					1,5	50
	H	300	10 <sup>18</sup>	350	0 – 4,5	1,7	14
M5®	Non irradié					1,5	20
	H	300	10 <sup>18</sup>	350	0 – 4,5	1,2	50

L'objectif de ces analyses est d'étudier la structure cristalline des oxydes formés sur des matrices endommagées ou non.

Certains aspects n'ont pas pu être exploités pour des raisons de temps comme l'évolution de la taille des grains de zircon et l'orientation des familles de plans dans l'espace. Nous nous sommes limités à l'analyse de la texture des phases cristallines et à l'évolution des contraintes de compression dans la couche d'oxyde.

#### 3.3.1 Couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4

Les Figure 3.43 et Figure 3.44 décrivent l'évolution des phases cristallines de l'oxyde et du métal en fonction de la distance par rapport à la surface respectivement pour l'échantillon référence et irradié avec les protons en température. On peut observer sur ces figures la disparition des raies de diffraction des phases cristallines de la zircon en passant de l'oxyde au métal.

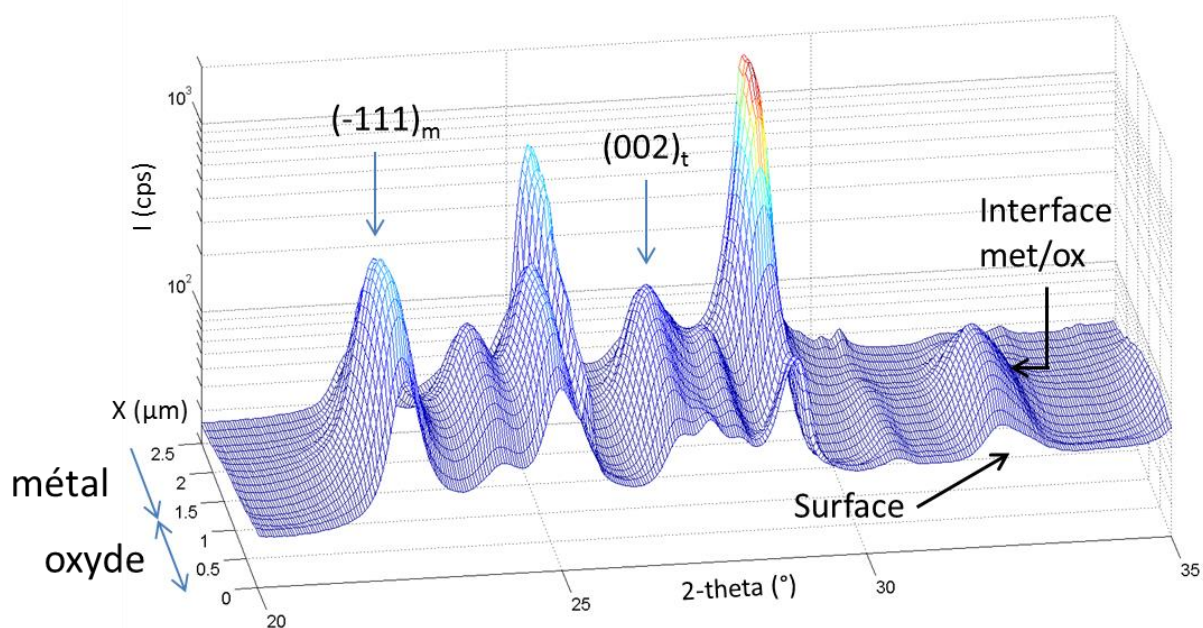


Figure 3.43 : Cartographie représentant l'évolution des pics de diffraction en fonction de la distance à l'interface oxyde/eau de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé sur 1,5  $\mu\text{m}$  en eau primaire à 360°C.

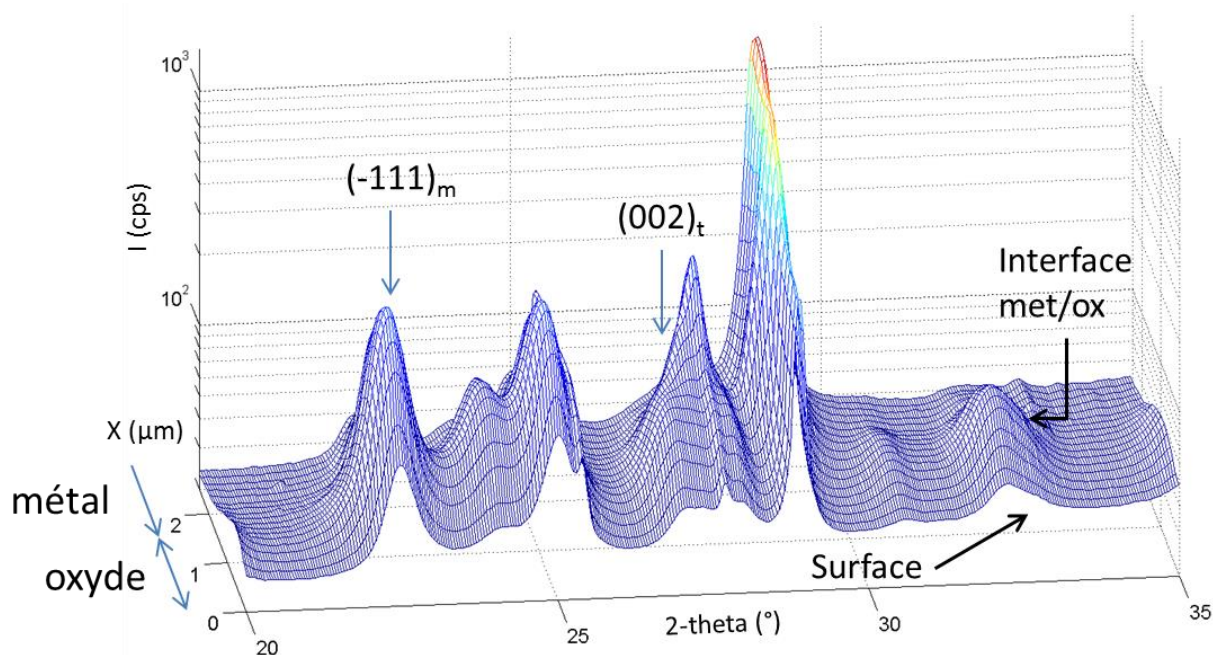


Figure 3.44 : Cartographie représentant l'évolution des pics de diffraction en fonction de la distance à l'interface oxyde/eau de l'échantillon de Zircaloy-4 irradié avec des protons à 350°C et  $10^{18}/\text{cm}^2$  puis oxydé sur 1,5  $\mu\text{m}$  en eau primaire à 360°C.

Les diffractogrammes de la partie interne des couches sont présentés sur la Figure 3.45 afin de comparer la texture et la structure cristallographique des oxydes. Des focus sur les raies  $(-111)_m$  et  $(002)_t$  sont également proposés sur les Figures 3.46 et 3.47.

L'intensité de la raie de diffraction du plan  $(002)_t$  de la phase quadratique est nettement plus faible dans l'oxyde formé sur l'échantillon endommagé comme l'illustre la Figure 3.47. Ces résultats peuvent traduire une concentration en phase quadratique moins importante dans l'oxyde formé sur un échantillon irradié. Mais des analyses plus approfondies sont nécessaires pour conclure sur ce point.



Paradoxalement, un léger décalage en 2-theta positif est observé pour les pics de diffraction de la phase monoclinique  $(-111)_m$  dans l'oxyde formé sur l'échantillon irradié. Il révèle un niveau de contraintes plus important dans cet oxyde (Figure 3.46).

Remarque : sur la Figure 3.45, on pourrait noter la présence de la phase  $Zr_3O$  proche de l'interface métal / oxyde. Cette information reste hypothétique car de nombreux plans cristallins diffractent autour de  $33^\circ$  en 2-theta. Cependant, cette phase a déjà été observée dans les travaux de thèse de C. Bisor sur une couche formée sur un hydruure ( $\delta\text{-ZrH}_{1.66}$ ). [Bisor, 2010].

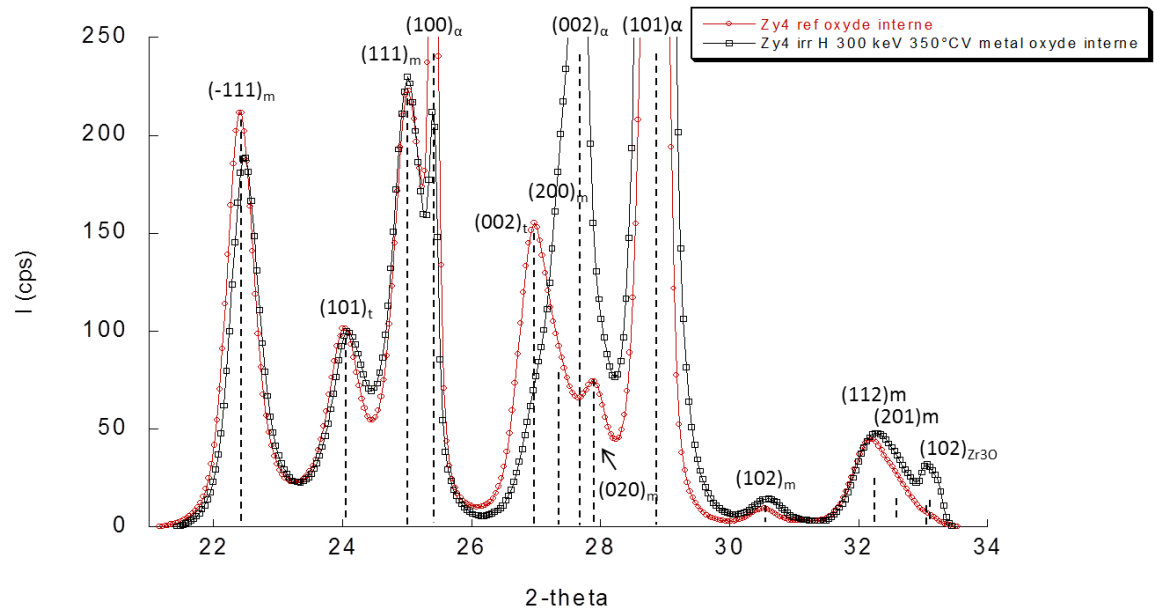


Figure 3.45 : Comparaison entre les diffractogrammes de la partie interne de la couche d'oxyde formée sur un échantillon référence et irradié aux protons à  $350^\circ\text{C}$ .

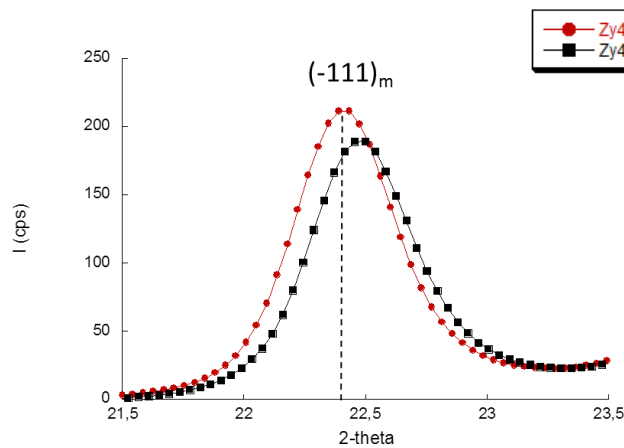


Figure 3.46 : Zoom sur la plage d'analyse 21,5 – 23,5 en 2-theta du graphique ci-dessus.

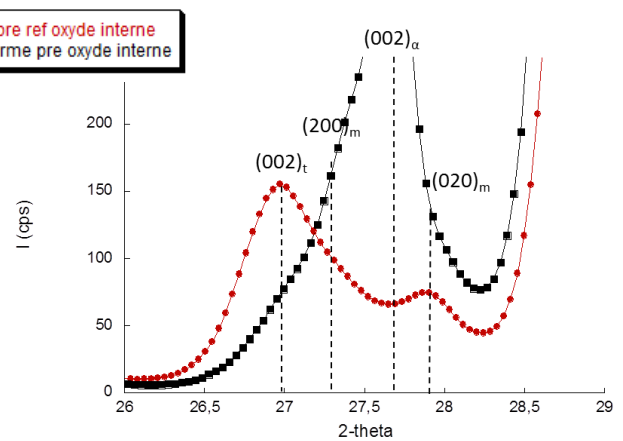


Figure 3.47 : Zoom sur la plage d'analyse 26 - 29 en 2-theta du graphique ci-dessus.

Le niveau de contraintes de compression dans l'oxyde formé sur l'échantillon irradié est plus important en raison du décalage en 2-theta positif. Ces contraintes pourraient expliquer la formation de fissures dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié avant même l'apparition de la transition cinétique. Un calcul simple des contraintes dans la couche d'oxyde à une dimension a été effectué à partir de la loi de Hooke :

$$\sigma = E * \frac{l-l_0}{l_0} \quad (\text{Eq 3.1})$$

Avec  $\sigma$  la contrainte en GPa,  $E$  le module d'Young,  $l$  l'allongement et  $l_0$  l'allongement initial.

En appliquant cette formule à un plan cristallin et connaissant le niveau de contrainte initiale dans une couche d'oxyde formée sur un matériau vierge, on peut calculer l'évolution de la contrainte normale à ces plans cristallins sur l'échantillon irradié suivant l'équation 3.2 :

$$\frac{\sigma_{ref}}{\sigma_{irr}} = \frac{\Delta d_{ref}}{\Delta d_{irr}} \quad (\text{Eq 3.2})$$

Avec  $\sigma_{ref}$  le niveau de contrainte référence suivant un plan cristallin dans une couche d'oxyde formée sur un matériau non irradié,  $\sigma_{irr}$  représente le niveau de contrainte suivant le même plan dans une couche d'oxyde formée sur un matériau irradié, puis,  $\Delta d_{ref}$  et  $\Delta d_{irr}$  représentent respectivement la différence de distance interréticulaire entre les plans hkl de l'échantillon référence et irradié comparativement à la distance interréticulaire entre les plans hkl d'un oxyde de zirconium non contraint. D'après les travaux de Godlewski, le niveau de contraintes dans un oxyde référence de 1,5  $\mu\text{m}$  formé sur l'alliage Zircaloy-4 non irradié est de l'ordre de -1 GPa [Godlewski, 1991].

Dans le cas de l'oxyde formé sur l'alliage Zircaloy-4 irradié avec des protons de 300 keV à 350°C et avec une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$  et en se basant sur la position de la raie  $(-111)_m$  de la phase monoclinique, la contrainte dans la couche d'oxyde, calculée avec l'équation 3.2, est de l'ordre de -1,5 GPa, soit une augmentation de 50% du niveau de contrainte dans la couche comparativement au niveau de contrainte dans l'oxyde formé sur un matériau non irradié.

D'après les études de J. Godlewski, avant la transition cinétique, le niveau de contraintes de compression ne dépasse pas -1,5 GPa également.

Remarque : Si on suppose un comportement isotrope transverse, il aurait fallu prendre un plan qui inclut la direction normale à l'interface pour déterminer l'évolution des contraintes de compression dans l'oxyde. Malheureusement, l'analyse d'un échantillon en coupe transverse de cette manière ne permet pas d'observer ces plans. Pour information : les plans  $(-111)_m$  observés sont inclinés à 45° environ par rapport à la normale de l'interface interne.

### 3.3.2 Couche d'oxyde formée sur l'alliage M5®

Ces analyses de micro-diffraction ont également été réalisées dans le cas de l'alliage M5®. Les Figure 3.48 et Figure 3.49 décrivent, comme pour l'alliage Zircaloy-4, l'évolution des phases cristallines dans l'oxyde et dans le métal en fonction de la distance par rapport à la surface de l'échantillon.

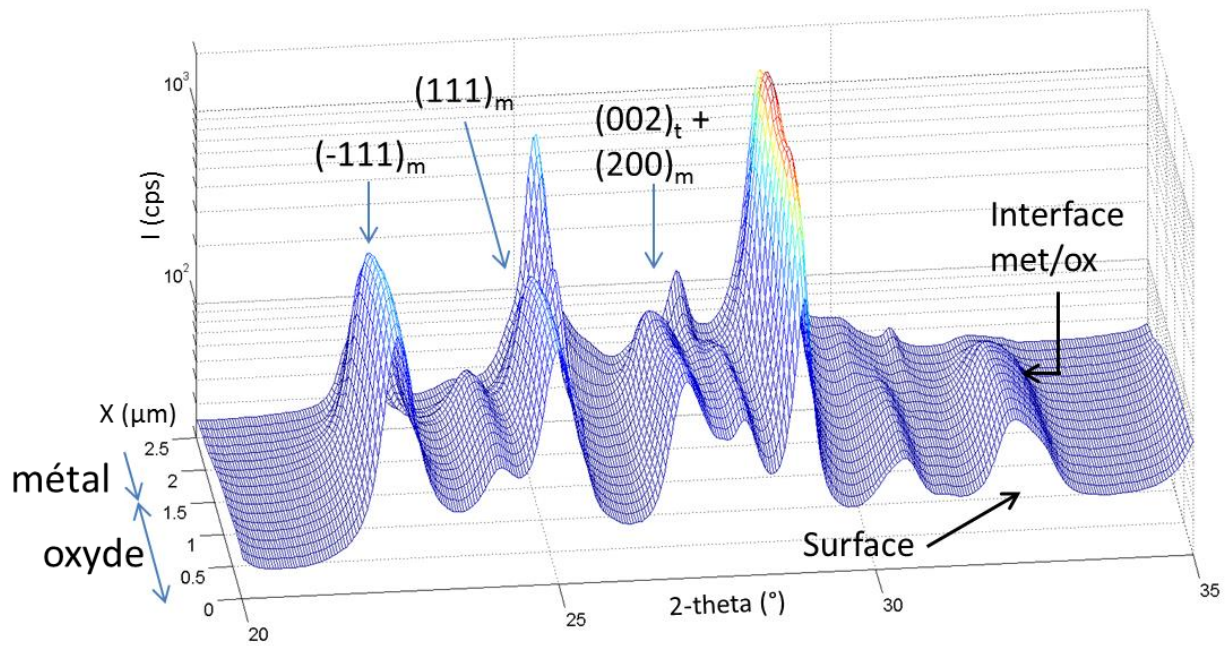


Figure 3.48 : Cartographie représentant l'évolution des pics de diffraction en fonction de la distance à l'interface oxyde/eau de l'échantillon de M5<sup>®</sup> oxydé sur 1,5  $\mu\text{m}$  en eau primaire à 360°C.

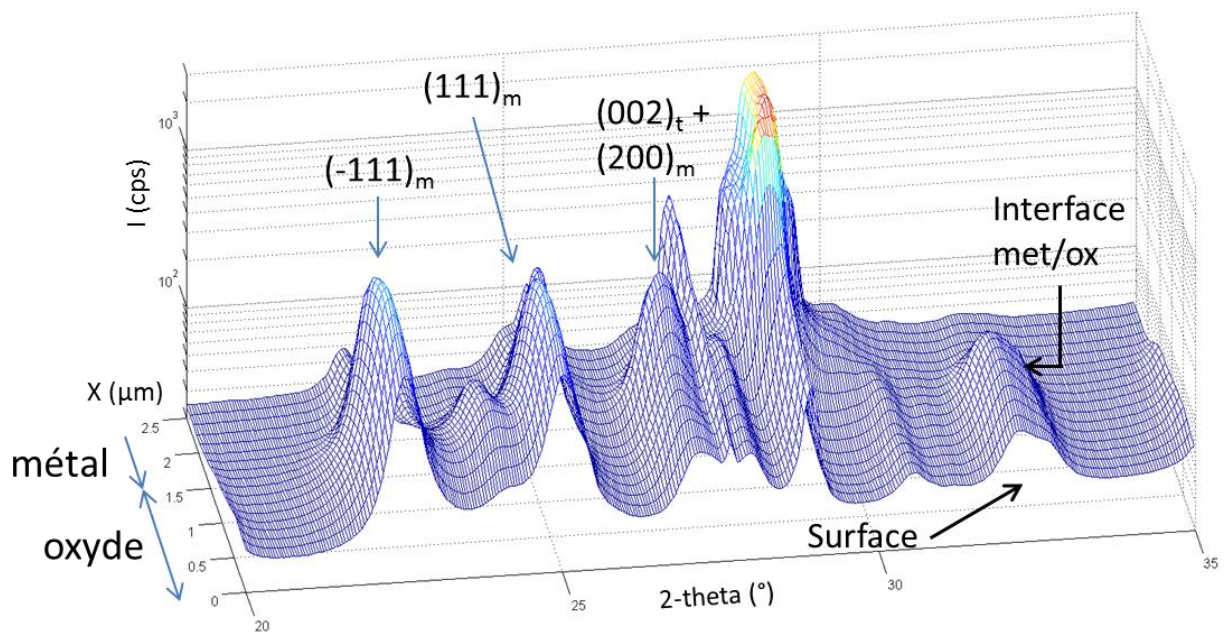


Figure 3.49 : Cartographie représentant l'évolution des pics de diffraction en fonction de la distance à l'interface oxyde/eau de l'échantillon de M5<sup>®</sup> irradié avec des protons à 350°C et  $10^{18}/\text{cm}^2$  puis oxydé sur 1,5  $\mu\text{m}$  en eau primaire à 360°C.

Les diffractogrammes de la partie interne de l'oxyde sont comparés sur la Figure 3.50.

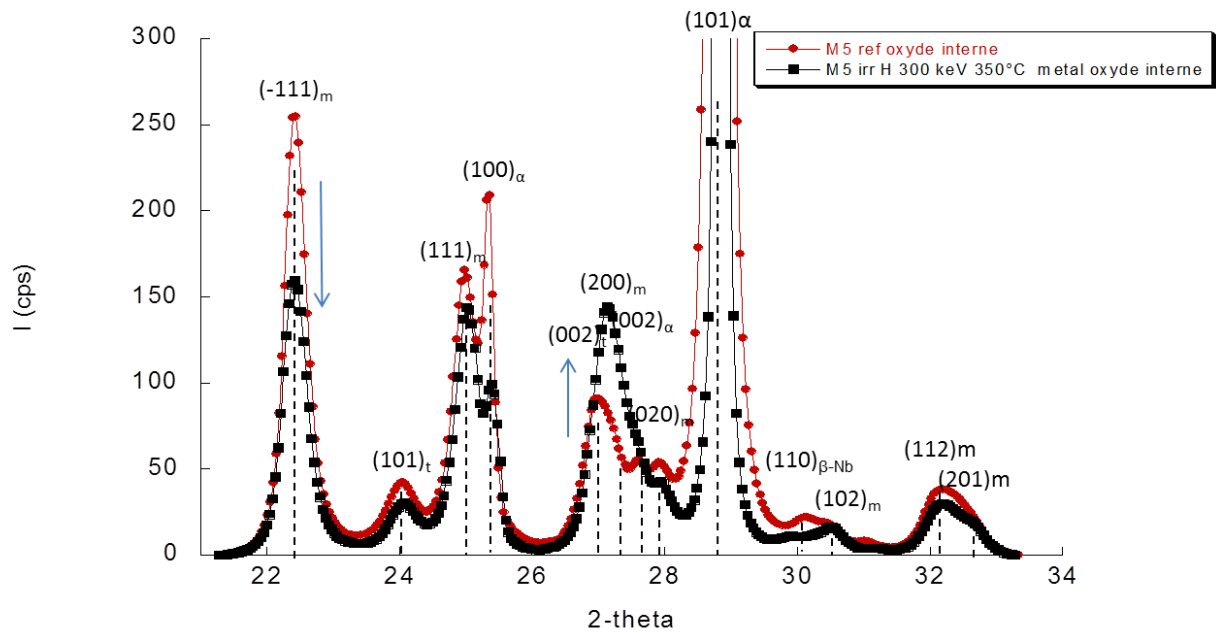


Figure 3.50 : Comparaison entre les diffractogrammes de la partie interne de la couche d'oxyde formée sur un échantillon référence et celui d'un oxyde formé sur un échantillon irradié aux protons à 350°C.

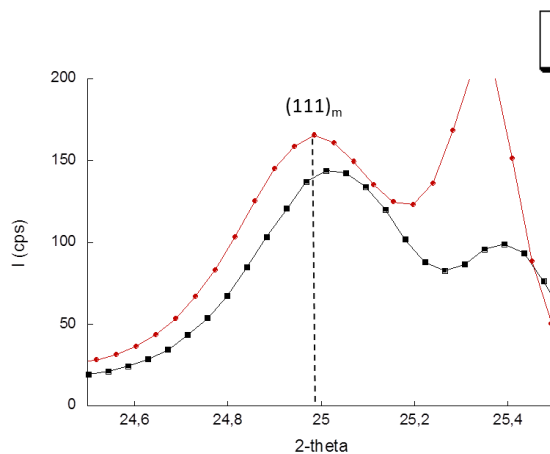


Figure 3.51 : Zoom sur la plage d'analyse 26-29 2-theta du graphique ci-dessus.

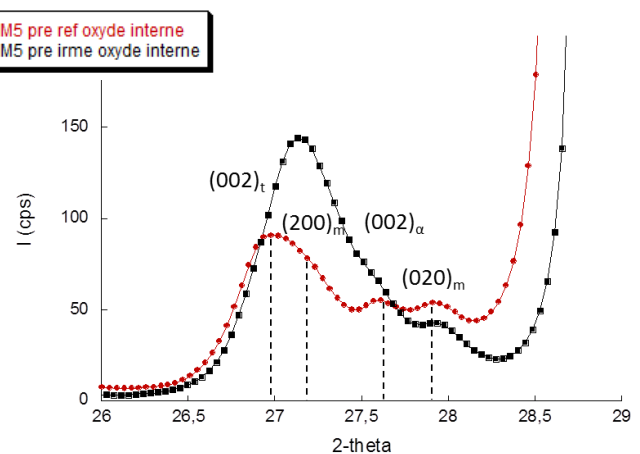


Figure 3.52 : Zoom sur la plage d'analyse 24,5-25,5 2-theta du graphique ci-dessus.

D'après la Figure 3.50, la texture de la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié est significativement différente de celle obtenue sur le M5 non irradié. En effet, les intensités liées aux plans  $(-111)_m$  et  $(111)_m$  sont plus faibles que celles obtenues sur les références. En revanche, la raie des plans  $(200)_m$  est beaucoup plus intense sur le matériau irradié.

Il est moins évident d'observer une diminution de la phase  $(002)_t$  comme dans le cas de l'alliage Zy4. Cependant, après déconvolution des pics de diffraction, l'intensité est plus faible comparativement à la proportion de cette même phase dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon référence (Figure 3.52).

Le niveau de contrainte dans l'oxyde semble également être modifié compte tenue du décalage positif en 2-theta du pic  $(111)_m$  visible sur la Figure 3.51. Dans le cas de l'oxyde formé sur l'alliage M5® irradié avec des protons de 300 keV à 350°C et avec une fluence de  $10^{18}/\text{cm}^2$ , la contrainte dans la couche d'oxyde est de l'ordre de -1,37 GPa d'après l'équation 3.2, soit, une augmentation de 37% du niveau de contrainte dans la couche d'oxyde.

Pour finir, une faible contribution de la phase  $\beta$ -Nb semble discernable sur les diffractogrammes de la Figure 3.50 au travers de la raie du plan (110) de la phase  $\beta$ -Nb.

### 3.3.3 Bilan

Très peu de modifications de la microstructure des couches d'oxyde formées sur les alliages de zirconium irradiés ont été observées lors des analyses de  $\mu$ -DRX.

Cependant, une augmentation du niveau de contraintes a été mesurée dans les oxydes formés sur les alliages irradiés. Il semblerait également que nous n'avons pas de corrélation directe entre la proportion de phase quadratique et le niveau de contraintes dans l'oxyde.

Enfin, il semblerait que nous ayons une légère modification de la texture de l'oxyde formé sur un alliage irradié comparativement à celle d'un oxyde formé sur l'alliage référence notamment dans le cas de l'alliage M5®.

## 3.4 Discussion

### 3.4.1 Effet de l'amorphisation des phases de Laves

Après irradiation aux ions fer et Zr, les phases de Laves dans les matrices métalliques des deux alliages sont totalement amorphisées sur toute la profondeur de la zone endommagée. La cinétique d'oxydation étant inchangée en début d'oxydation entre l'échantillon irradié et la référence, cette amorphisation n'induit pas d'évolution sensible de la vitesse d'oxydation. Cette dernière semble *de facto* indépendante du taux de cristallinité des précipités intermétalliques.

Cependant, leur état amorphe n'a pas été vérifié en fin d'essai de corrosion et nous avons implicitement supposé qu'ils conservaient cet état au cours de l'expérimentation. Néanmoins, des études antérieures ont démontré que l'amorphisation des précipités intermétalliques perdurait après un recuit de 3 jours à 415°C de matrices irradiées dans des conditions similaires. Quoi qu'il en soit, il est nécessaire à l'avenir de les caractériser pour être sûr de cet état de fait. En outre, et en dépit de l'absence de caractérisation de l'état des précipités après essai de corrosion, il paraît fort probable que leur amorphisation ne soit pas à l'origine de l'accélération cinétique à haut taux de combustion de l'alliage Zircaloy-4.

### 3.4.2 Effet de l'accroissement de la concentration en fer de la matrice métallique

Quelle que soit la concentration en fer implanté, aucune modification sensible de la vitesse d'oxydation n'est observée par rapport à celle du matériau non irradié. Cependant, l'enrichissement est relativement local et s'étend, d'après les simulations avec le code TRIM, sur une zone de l'ordre de 500 nm d'épaisseur située entre 1 et 1,5  $\mu$ m sous la surface du matériau métallique. Malheureusement, des analyses élémentaires de la distribution du fer par SIMS n'ont pas révélé, pour des raisons de sensibilité, de pic d'implantation en fer dans cette zone. Nous n'avons donc pas pu vérifier que cet enrichissement était bien localisé entre 1 et 1,5  $\mu$ m sous la surface et que cette distribution persistait pendant tout l'essai de corrosion que ce soit dans le métal ou l'oxyde. Pour conclure définitivement quant à l'effet ou l'absence d'impact du fer en solution, il importe de réaliser des essais complémentaires en suivant l'évolution de la distribution sachant que cette quantification est techniquement difficile eu égard

des faibles teneurs impliquées. En l'état, il semblerait que l'augmentation de la concentration en fer dans la matrice métallique ne joue pas un rôle cinétique de premier ordre.

### 3.4.3 Effet du dommage balistique

#### 3.4.3.1 Alliage Zy4

Il est clair, au travers de la Figure 3.4, que dès les premiers instants de l'oxydation, l'endommagement balistique seul a un effet accélérateur sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4. L'écart de vitesse, comparativement à l'alliage non irradié, a tendance à se réduire aux abords de la transition cinétique comme l'illustre la Figure 3.5. Cet endommagement se traduit par la formation de boucles <a> et par un durcissement de la matrice [Zu, 2012][Dayal, 2013]. Ces deux phénomènes couplés sont certainement à l'origine de cette augmentation de la vitesse d'oxydation du Zy4.

D'autre part, la légère augmentation de la vitesse d'oxydation observée au-delà de 1,5  $\mu\text{m}$  d'oxyde formé sur le matériau irradié aux ions Zr (cf. Figure 3.17) résulte nécessairement d'une autre modification de la nature du métal que l'amorphisation des précipités. Or, une épaisseur d'oxyde de 1,5  $\mu\text{m}$  correspond à une épaisseur de métal dégradé de 1  $\mu\text{m}$ , au-delà, l'oxyde va croître au détriment de la matrice la plus endommagée comme l'indique le profil d'endommagement par les ions Zr indiqué sur la Figure 3.16. Sachant que l'amorphisation n'a pas d'effet substantiel sur la vitesse, cet accroissement résulte de la présence des boucles <a>. Leur densité est alors suffisamment élevée dans la zone la plus endommagée pour influencer la cinétique.

Comment expliquer, à même niveau d'endommagement nucléaire, la différence de comportement après irradiation aux protons et aux ions zirconium sachant que dans les deux cas l'irradiation génère des boucles <a> ?

Il importe pour répondre à cette question de connaître la morphologie et la densité des boucles <a> suivant les conditions d'irradiation. Or, autant la littérature est fournie sur les boucles <c> compte tenu de leur impact sur la croissance des gaines, autant les études comparatives sur les boucles <a> sont plus limitées et ne permettent pas de décrire précisément les différences de taille et de distribution de ces boucles entre ces deux irradiations [Source confidentielle, document technique CEA][Shishov, 2005]. Cependant, il est avéré que la taille des boucles croît avec la température et qu'inversement la densité de boucles diminue avec ce paramètre [Idreese, 2013]. Pour ce qui est de la différence de production des boucles <a> après irradiation aux protons et aux ions zirconium, aucune étude spécifique n'a été réalisée à notre connaissance. Néanmoins, si on s'inspire de l'évolution de la morphologie des boucles <c> suivant le type d'ion, l'irradiation aux protons à 350°C générerait des boucles plus grandes présentant une densité plus faible que celles produites avec des ions lourds à basse température (Zr à 20°C). En résumé, l'irradiation avec des protons en température produit de larges boucles de dislocation. Comparativement, par irradiation avec des ions zirconium à 20°C, les boucles de dislocations sont plus petites et théoriquement en plus grand nombre.

En outre, la différence d'impact cinétique entre les deux irradiations ( $\text{H}^+$  et  $\text{Zr}^+$ ) provient vraisemblablement de la distribution et de la morphologie de ces boucles.

Quelles conséquences peuvent avoir ces boucles sur la résistance à la corrosion de l'alliage ?

Trois pistes d'interprétation peuvent être proposées, soit un effet chimique, soit un impact mécanique ou un impact de l'état cristallin de l'oxyde.

La présence des boucles peut se traduire par une modification de l'équilibre de la réaction d'oxydation du métal à l'interface métal/oxyde. Il est en effet envisageable que l'activité du zirconium varie avec la taille et la densité de boucles lacunaires de type <a>. La forte densité de « lacunes » de zirconium modifierait localement, au travers de l'équilibre de la réaction

d'oxydation à cette interface, la concentration en lacunes anioniques et *in fine* le flux des anions à contre-courant des lacunes dans l'oxyde. Enfin, eu égard à la différence de comportement entre les matériaux irradiés aux protons ou aux ions lourds, il importe que la fraction volumique des boucles atteigne un seuil critique pour observer un impact cinétique significatif de ces boucles.

Deuxièmement, le durcissement du matériau métallique peut également être à l'origine de l'effet cinétique en réduisant sa ductilité. D'après la littérature, le durcissement généré par irradiation avec des ions légers est nettement plus marqué que celui induit par irradiation aux ions lourds [Dayal, 2013]. Cet écart de dureté pourrait éventuellement expliquer la différence de comportement en corrosion observée entre les matériaux irradiés avec les protons et les ions zirconium. De plus, l'augmentation de la dureté du matériau irradié se traduit par un accroissement des contraintes de compression dans l'oxyde, lesquelles vont se relaxer dans le bulk de l'oxyde en générant de l'endommagement et, en particulier, des fissures. Les analyses de  $\mu$ -DRX ont, en ce sens, mis en évidence une augmentation du niveau de contraintes de compression dans l'oxyde formé sur l'échantillon irradié aux protons. Dans les premiers instants d'oxydation, il est probable du fait de l'accroissement de la dureté, que la couche d'oxyde soit significativement moins protectrice par rapport à celle du matériau vierge. Cette interprétation est appuyée par la microstructure singulière de l'oxyde formé en sub-surface du matériau irradié aux protons et la densité forte de microfissures (cf. cliché MET de la Figure 3.38). Paradoxalement, l'accroissement du niveau de contraintes et la présence de fissures ont théoriquement pour conséquence de réduire le flux de diffusion de l'oxygène en augmentant l'énergie d'activation de la barrière énergétique de diffusion. Cependant, une percolation des fissures dans la couche d'oxyde formée sur l'échantillon irradié avec les protons en température est toujours envisageable ce qui offrirait ainsi un accès rapide du milieu oxydant à l'interface métal/oxyde.

Il reste ensuite à envisager la modification de la texture, de la proportion en phase quadratique ou l'effet de la désorientation cristalline de l'oxyde sur le flux de diffusion de l'oxygène et donc, la vitesse d'oxydation du matériau irradié. En effet, les analyses de micro-DRX par rayonnement synchrotron ont révélé qu'un oxyde formé sur un échantillon dont la matrice métallique a été irradiée aux protons à 350°C présente une légère modification de sa texture. Ces analyses ont montré notamment que la raie de diffraction du plan (002)<sub>t</sub> de la phase quadratique est moins intense à l'interface interne dans les oxydes formés sur les matériaux irradiés.

Concernant la problématique industrielle à l'origine de ces travaux, le palier en concentration des boucles de dislocations à environ  $10^{22}/\text{m}^3$  est rapidement atteint après 1 cycle en réacteur pour un niveau d'endommagement de l'ordre de 2 dpa. Cette étude a montré, pour un dommage balistique d'environ 1 dpa, une augmentation de la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 d'un facteur compris entre 1,5 et 2. Il importe par la suite de quantifier la densité et la taille de ces boucles pour les comparer avec celles en réacteur. Le facteur d'accélération en réacteur induit par les boucles <a> dans la matrice pourrait dès lors être estimé.

Concernant la vitesse d'hydruration de l'alliage Zircaloy-4, les profils de diffusion du deutérium réalisés sur les différents matériaux irradiés indiquent un flux de diffusion plus faible dans la couche d'oxyde formée sur les échantillons irradiés. Cette diminution est faible mais pourrait se traduire par une légère diminution de la vitesse d'hydruration de l'alliage Zy4 avec la matrice métallique endommagée. Ces résultats demandent néanmoins des études complémentaires pour confirmation telles que des mesures de prise d'hydrogène par fusion après essais de corrosion.



### 3.4.3.2 M5®

Concernant l'alliage M5®, l'irradiation avec les ions zirconium entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation du matériau lorsque la partie la plus endommagée s'oxyde. L'effet est similaire à celui observé sur l'alliage Zircaloy-4 irradié dans les mêmes conditions mais semble plus prononcé dans ce cas. L'ajout de niobium dans les alliages de zirconium engendre une densité de boucles de dislocations de type  $\langle a \rangle$ , due à l'irradiation, plus importante comparativement à un alliage de zirconium sans niobium [Buckley, 1980]. Cette information confirme que la présence des boucles de dislocations de type  $\langle a \rangle$  influe sur la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium que ce soit l'alliage Zy4 ou M5®.

Par la suite il serait intéressant, pour consolider ces pistes d'interprétation, d'effectuer des mesures de la dureté du métal et, comme précédemment, de quantifier la densité et la taille des boucles de dislocation de type  $\langle a \rangle$  dans le cas d'une irradiation avec des ions zirconium et des protons en température et de les comparer. Cela aurait pour objectif d'expliquer l'absence d'effet sur la vitesse d'oxydation de la zone la moins endommagée des deux alliages dans le cas de l'irradiation avec les ions zirconium.

Remarque : La génération des boucles  $\langle c \rangle$  n'apparaît qu'au-delà de 4,5 dpa environ [Tournadre, 2013]. Il est *de facto* exclu que l'accélération de la vitesse d'oxydation soit liée à la présence de ces boucles de dislocations étant donné les faibles niveaux d'endommagement injectés dans les matériaux lors des irradiations effectuées. Cette étude ne permet donc pas d'estimer l'effet que pourrait avoir ces boucles sur la vitesse d'oxydation des alliages.

En revanche, l'effet de l'irradiation aux protons se traduit, *a contrario*, par une diminution très nette de la vitesse d'oxydation. Si l'on suppose que les mêmes causes produisent les mêmes effets (à savoir la présence de boucles et le durcissement du métal), il est nécessaire de prendre en compte d'autres paramètres pour expliquer la réduction de la vitesse de corrosion de l'alliage M5® après irradiation aux protons de la matrice métallique (cf. 3.4.4).

Concernant la texture et l'état de contraintes dans la couche, l'intensité de la raie des plans  $(-111)_m$  présentée sur la figure 3.50 décroît significativement après irradiation. En revanche, la famille de plans  $(200)_m$  diffracte d'avantage dans l'oxyde formé sur un substrat irradié. Ces modifications indiquent une évolution de l'orientation des grains de zircone et donc de la texture cristalline de l'oxyde. Il est néanmoins difficile de conclure définitivement sur les effets respectifs de ces évolutions de texture sur la vitesse d'oxydation des deux alliages. Enfin, l'accroissement marqué du niveau de contraintes de compression dans l'oxyde formé sur le matériau irradié et implicitement durci, induit, d'après la loi de Dollins, une diminution du coefficient de diffusion dans la couche et cette variation pourrait participer à la forte réduction de la vitesse d'oxydation observée sur cet alliage. [Dollin, 1983]

Par ailleurs, lors de l'irradiation aux protons à 350°C qui génère non seulement des boucles  $\langle a \rangle$  mais aussi la précipitation d'aiguilles de  $\beta$ -Nb sans pour autant amorphiser les précipités, la vitesse d'oxydation de l'alliage est nettement inférieure à celle du matériau non irradié. Il est probable que la concentration en niobium en solution solide dans l'alliage soit diminuée du fait de la précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb. Par conséquent, et en accord avec les interprétations proposées dans la littérature, cette réduction de la vitesse d'oxydation est certainement liée à la diminution de la concentration en niobium en solution solide dans le matériau irradié.

Cependant, deux questions restent en suspension. Premièrement, la vitesse d'oxydation de l'alliage M5® est-elle dépendante de la concentration en niobium en solution solide dans le métal ou de la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde ? Deuxièmement, la concentration en niobium en solution solide dans la zircone est-elle semblable à celle dans la phase  $\alpha$ -Zr ?



En l'état, il n'existe pas à notre connaissance de technique suffisamment sensible pour mesurer ces concentrations mais ce point sera de nouveau évoqué dans le chapitre suivant.

Remarque : Il est indiqué dans la littérature que les précipités de  $\beta$ -Nb présents initialement dans l'alliage ont tendance à grossir sous irradiation neutronique et leur concentration en niobium diminue. Cependant, nous ne savons pas si ces précipités relarguent du niobium en solution solide dans le métal lors de l'irradiation ou s'ils captent simplement du zirconium provenant de la phase  $\alpha$ -Zr pour grossir. Néanmoins, l'évolution de ces précipités n'a pas été étudiée dans ces travaux de thèse et pourrait faire l'objet d'une étude approfondie.

Pour finir, les profils de diffusion du deutérium dans les couches d'oxyde formées sur les échantillons irradiés mettent en évidence une diminution très nette de la profondeur de pénétration du deutérium. En d'autres termes, le deutérium diffuse difficilement dans la partie interne de la couche d'oxyde. Il est très probable que cette réduction de la profondeur de pénétration se traduise par une diminution significative de la prise d'hydrogène et de la vitesse d'hydruration de l'alliage M5<sup>®</sup> irradié. Cette problématique de l'hydruration sera également investiguée et discutée lors de l'étude de l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse de corrosion de l'alliage M5<sup>®</sup>.

### 3.5 Conclusion

Les expérimentations menées au cours de cette étude avaient pour objectif de comprendre l'effet intrinsèque des modifications cristallines et des défauts induits par l'irradiation de la matrice métallique dans le cœur des réacteurs nucléaires sur la corrosion du gainage combustible. Pour ce faire, des conditions d'irradiation aux ions ont été judicieusement choisies pour séparer et déconvoluer l'effet de chaque modification microstructurale. Les effets de l'amorphisation des phases de Laves, de l'augmentation de la concentration en fer dans la matrice métallique de l'alliage Zy4, de l'endommagement balistique du métal et pour finir, de la précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb dans le cas de l'alliage M5<sup>®</sup> ont notamment été étudiés par ce biais.

Premièrement, contrairement aux hypothèses parfois avancées dans la littérature [Pêcheur, 1993], l'amorphisation des phases de Laves ne semble pas avoir d'effet significatif sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium.

Deuxièmement, l'augmentation de la concentration en fer dans la matrice métallique de l'alliage Zircaloy-4 par irradiation avec des ions fer ne semble pas jouer un rôle cinétique du premier ordre. Le niveau d'enrichissement est toutefois très local et n'a pas pu être expérimentalement quantifié que ce soit après implantation ou après essai de corrosion.

Enfin, la présence des boucles <a> induites par l'endommagement balistique de la matrice métallique a un effet accélérateur sur la vitesse d'oxydation au-delà d'un seuil critique en termes de densité et de taille des boucles de dislocation. Cet effet se manifeste principalement par un coefficient de diffusion de l'oxygène et une concentration superficielle en oxygène 18 fois plus élevée dans les couches d'oxydes formées sur un substrat irradié ce qui induit une augmentation du flux de diffusion de l'oxygène. Cette accélération cinétique résulte de la présence de ces boucles <a>. Elles peuvent influencer sur l'équilibre de la réaction d'oxydation à l'interface interne en modifiant, en particulier, la concentration en lacunes anioniques mais aussi agir sur les propriétés mécaniques du substrat en le durcissant. Ce durcissement se traduit, d'après les analyses en micro-diffraction et par MET, par une élévation des contraintes de compression et la présence de microfissures dans la couche formée sur les alliages irradiés aux protons à 350°C. Ces modifications des propriétés microstructurales et de l'état de contraintes de la couche auraient plutôt théoriquement tendance à diminuer la vitesse. En l'état, nous pouvons envisager une percolation des fissures dans l'oxyde offrant un accès rapide du milieu oxydant à l'interface métal / oxyde augmentant ainsi la vitesse d'oxydation de l'alliage irradié notamment lors des premières semaines d'oxydation. Cependant, il semble raisonnable

de privilégier en termes de voie d'interprétation la piste de l'effet chimique des boucles sur la vitesse.

L'irradiation de l'alliage M5® aux protons entraîne la formation de boucles <a> et la précipitation d'aiguilles de  $\beta$ -Nb comme en réacteur. Le flux de diffusion de l'oxygène dans la couche et la vitesse d'oxydation de ce matériau irradié est nettement plus faible que ceux de son homologue non irradié. D'après la littérature, la vitesse d'oxydation de cet alliage est dépendante de la concentration en niobium en solution solide dans le métal [Barberis, 2004][Jeong, 2003]. La précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb diminue probablement la concentration en niobium en solution solide dans le métal et *in fine* dans l'oxyde. Cette évolution de la teneur en niobium participe certainement à la décroissance de la vitesse d'oxydation après irradiation aux protons à 350°C et s'oppose probablement à l'effet accélérateur des boucles <a>. Ce résultat permet d'expliquer en partie le meilleur comportement en corrosion de l'alliage M5® comparativement à l'alliage Zy4 dans le cœur des réacteurs nucléaires.

Sur le plan microstructural, les analyses par MET et  $\mu$ -DRX ont mis en évidence la présence de microfissures dans la couche après irradiation de la matrice, une augmentation des contraintes de compression et une évolution significative de la texture de l'oxyde comparativement au matériau non irradié. Ces modifications, en particulier les deux premières citées, sont difficiles à interpréter compte tenu des effets cinétiques divergents observés entre les deux alliages.

Après cette étude sur l'effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la corrosion des alliages de zirconium, la couche d'oxyde formée à la surface du matériau étant elle aussi soumise à l'irradiation provenant de la pastille combustible, le chapitre suivant traite de l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la corrosion des alliages Zircaloy-4 et M5®.

## **Chapitre 4 : Influence de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium**

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'influence de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la corrosion des alliages de zirconium que ce soit d'un point de vue cinétique ou en termes de mécanisme. Plusieurs problématiques ont été investiguées telles que :

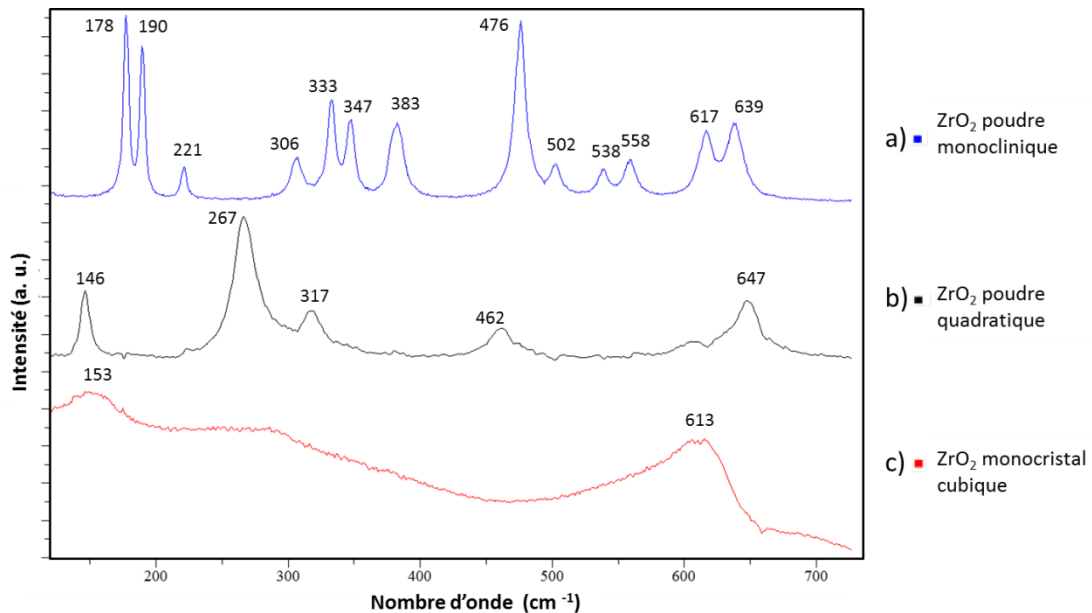
- l'origine des nouvelles bandes vibrationnelles qui apparaissent après irradiation de la zircone sur les spectres Raman. [Valdez, 2008]
- le type d'interactions (électroniques ou nucléaires) à l'origine des modifications de la vitesse d'oxydation observées pour les deux alliages [Tupin, 2015].
- l'effet de la distribution des défauts d'irradiation sur le flux de diffusion de l'oxygène afin d'améliorer la compréhension des mécanismes (en particulier la modification du gradient de concentration en lacunes d'oxygène dans la couche ou la distribution uniforme de la concentration en défauts générés dans le bulk de l'oxyde lors de l'irradiation).
- l'influence de la température d'irradiation sur la recombinaison potentielle des défauts.
- la résistance des défauts en conditions REP et l'effet à long terme d'un endommagement de la couche d'oxyde sur la vitesse d'oxydation et d'hydruration des deux alliages de zirconium.
- l'évolution de la microstructure et de la texture après irradiation par des caractérisations MET et des analyses en microdiffraction X;
- le couplage des effets d'irradiation et d'hydruration sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4.

## **4.1 Analyse des couches d'oxyde irradiées par spectroscopie Raman**

Il était important, dans ce chapitre, de posséder une technique d'analyse capable de suivre l'endommagement des couches d'oxyde irradiées. Les analyses RPE et TSL ne peuvent être réalisées sur des oxydes polycristallins avec un métal sous-jacent. Nous nous sommes donc rapidement tournés vers la spectroscopie Raman mais il a fallu tout d'abord déterminer quel type d'interactions est responsable de la modification des états vibrationnels de la zircone observée dans la littérature [Valdez, 2008]. En résumé, sachant qu'il existe théoriquement deux types de défauts dans la zircone nommés F [ $V_o \cdot V_o^{\cdot\cdot}$ ] et T [ $Zr^+ V_o^{\cdot\cdot}$ ] respectivement générés par les interactions nucléaires et électroniques des particules dans l'oxyde, nous allons déterminer quel type de défaut la spectroscopie Raman permet de détecter [Costantini, 2013].

### **4.1.1 Analyse générale**

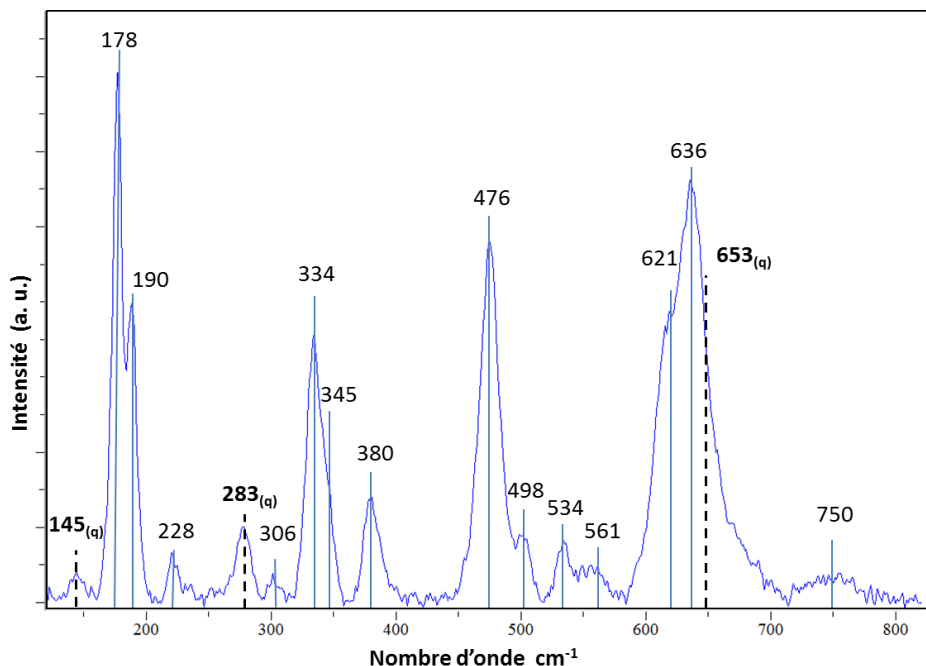
Les analyses des différentes phases allotropiques de la zircone sont indiquées sur la Figure 4.1. Les phases quadratique et cubique (instables thermodynamiquement à température ambiante) sont stabilisées par l'ajout d'Yttrium dans le réseau.



**Figure 4.1 : Spectres Raman de : a) la phase monoclinique, b) la phase quadratique (2% massique d'Yttrium) et c) la phase cubique de la zircone (9,5% massique d'Yttrium).**

Les principales bandes vibrationnelles de la structure monoclinique sont localisées à 178, 190, 221, 306, 333, 347, 383, 476, 502, 538, 558, 617 et 639  $\text{cm}^{-1}$ . Celles relatives à la phase quadratique sont principalement localisées à 146, 267, 317, 462 et 647  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, les bandes de vibration de la phase cubique sont positionnées à 153 et 613  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse, par spectroscopie Raman, d'une couche d'oxyde de 1,5  $\mu\text{m}$  formée sur l'alliage Zircaloy-4 après 50 jours d'oxydation dans des conditions représentatives de celles des REP est présentée sur la Figure 4.2.



**Figure 4.2 : Spectre Raman d'une couche d'oxyde de 1,5  $\mu\text{m}$  formée sur l'alliage Zircaloy-4.**

La majorité de l'oxyde est composé de phase monoclinique (87% par DRX) mais des bandes vibrationnelles de la phase quadratique sont tout de même présentes notamment dues à une quantité non négligeable de cette phase à l'interface métal / oxyde [Godlewski, 1991]. La bande de vibration à 283  $\text{cm}^{-1}$  de la phase quadratique est décalée comparativement à cette même bande de vibration à 267  $\text{cm}^{-1}$  de la phase quadratique référence. Ce décalage de la bande peut être dû aux contraintes dans la couche d'oxyde [Bouvier, 2000].

La Figure 4.3 présente les spectres Raman de couches d'oxyde obtenues après irradiation avec des ions hélium de 1,3 MeV à des fluences de  $10^{16}$  et  $10^{17}/\text{cm}^2$  (respectivement 0,035 et 0,35 dpa).

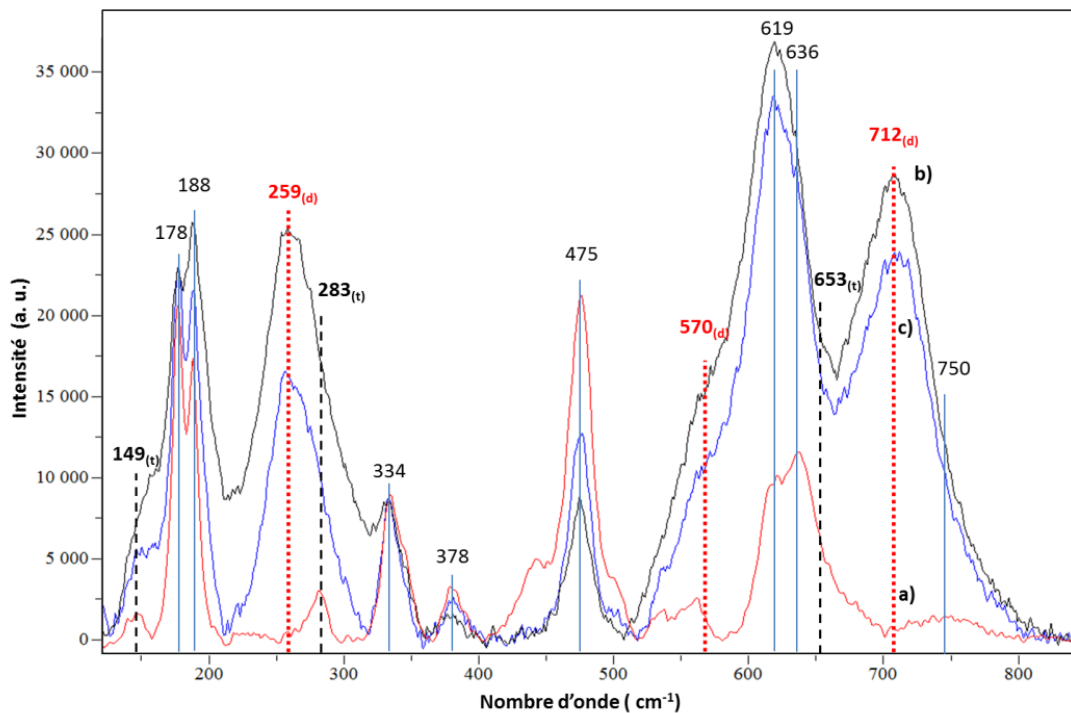


Figure 4.3 : Spectres Raman d'une couche d'oxyde de 1,5  $\mu\text{m}$  formée sur l'alliage Zircaloy-4 à l'état : a) référence, b) irradiée avec des ions He de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  et c) irradiée avec des ions He de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{16}/\text{cm}^2$ .

Après irradiation, de nombreux changements apparaissent sur les spectres Raman. Certaines bandes se décalent, d'autres changent d'intensité, les largeurs à mi-hauteur sont dans certains cas modifiées et enfin, de nouvelles bandes vibrationnelles apparaissent.

L'intensité de la bande Raman à  $152\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la phase quadratique, croît après irradiation. Or, les analyses de DRX présentées sur la Figure 4.4 révèlent, conformément à la littérature [Simeone, 2002], l'absence de transition de phase lors de l'irradiation à ce niveau d'endommagement (0,35 dpa). La proportion en phase quadratique est typiquement de l'ordre de 13-14% dans les couches d'oxyde qu'elles soient irradiées ou non.

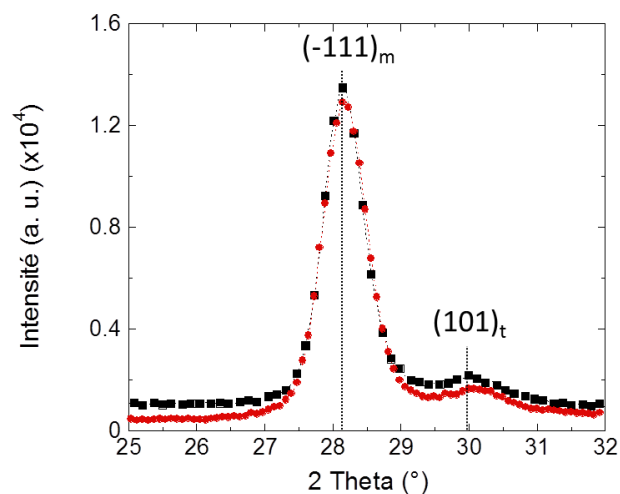


Figure 4.4 : Diffractogrammes d'une couche d'oxyde de 1,5  $\mu\text{m}$  référence et irradiée avec des ions He de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  (0,35 dpa).

Concernant les bandes caractéristiques de la phase monoclinique, la bande à  $178\text{ cm}^{-1}$  reste relativement inchangée alors que la bande à  $188\text{ cm}^{-1}$  croît légèrement quand la couche d'oxyde est irradiée. En revanche, la bande de vibration à  $619\text{ cm}^{-1}$  devient nettement plus intense que celle obtenue pour une couche non irradiée. Les bandes de vibration à  $378$  et  $475\text{ cm}^{-1}$  s'estompent, quant à elles, après l'irradiation. Il n'est pas facile de distinguer si la bande à  $636\text{ cm}^{-1}$  est modifiée.

D'autre part, de nouvelles bandes apparaissent à  $259$ ,  $570$  et  $712\text{ cm}^{-1}$ . Certaines de ces modifications ont déjà été observées dans la littérature mais aucune explication à ces changements n'avait été proposée [Valdez, 2008]. Il est intéressant de noter que la bande de vibration à  $712\text{ cm}^{-1}$  ne correspond à aucune phase cristalline connue de la zircone.

Enfin, la variation de l'intensité des bandes à  $152$ ,  $188$ ,  $259$ ,  $570$ ,  $619$  et  $712\text{ cm}^{-1}$  avec la dose d'irradiation peut traduire l'augmentation de la concentration en défauts dans la couche d'oxyde.

En conclusion, les modifications des spectres Raman, après irradiation de l'oxyde, et en particulier l'apparition de nouvelles bandes, révèlent la présence de défauts d'irradiation initialement absents de l'oxyde.

La liste des bandes caractéristiques des modes de vibration des couches d'oxyde ainsi que leur intensité relative par rapport à la bande la plus intense sur les spectres est indiquée dans le Tableau 4.1. L'analyse par spectroscopie Raman de l'irradiation d'une couche d'oxyde formée sur l'alliage M5<sup>®</sup> conduit aux mêmes conclusions.

**Tableau 4.1 : Intensités des bandes Raman normalisées à l'intensité de la bande la plus intense de chaque spectre.**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative pour l'oxyde référence $I/I_{\text{max}}$ (%)	Intensité relative pour l'oxyde irradié avec la fluence la plus faible $I/I_{\text{max}}$ (%)	Intensité relative pour l'oxyde irradié avec la fluence la plus élevée $I/I_{\text{max}}$ (%)	Phase associée
149	8	16	25	Quadratique
178	97	68	62	Monoclinique
188	82	64	70	Monoclinique
259	0	49	69	Défauts
283	14	Inconnue	Inconnue	Quadratique
334	42	26	22	Monoclinique
378	16	8	4	Monoclinique
475	100	38	24	Monoclinique
570	0	27	34	Défauts
619	45	100	100	Monoclinique
636	54	Inconnue	Inconnue	Monoclinique
653	9	Inconnue	Inconnue	Quadratique
712	0	70	77	Défauts
770	6	Inconnue	Inconnue	Monoclinique

L'origine de ces modifications des spectres Raman induites par l'irradiation est étudiée dans le paragraphe suivant.



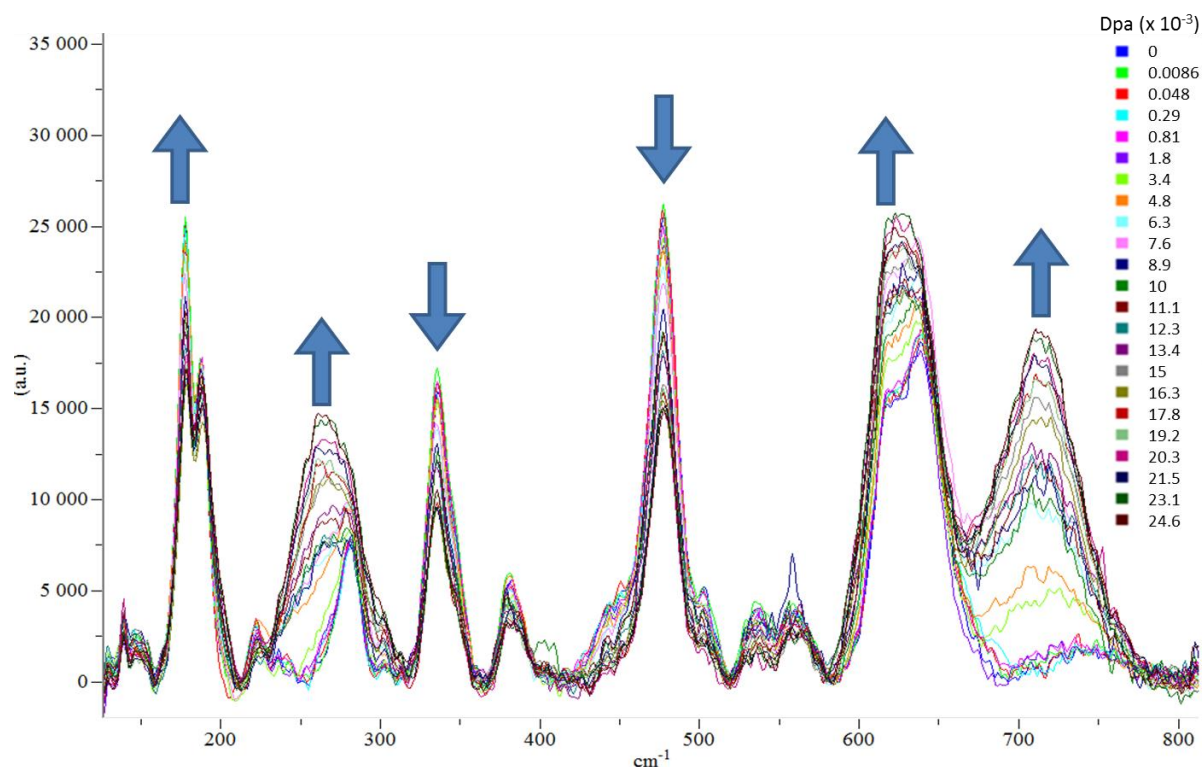
### 4.1.2 Suivi *in situ* des effets d'irradiation par spectroscopie Raman

Des irradiations de couches d'oxyde avec des ions Au de 12 MeV et protons de 1 MeV ont été réalisées et l'endommagement a été suivi par spectroscopie Raman *in-situ* sur l'installation JANNUS Saclay. Les paramètres d'irradiation sont indiqués dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.2 : Conditions d'irradiations et paramètres d'endommagement par un ion Au de 12 MeV et H<sup>+</sup> de 1 MeV.**

Ion	Accélérateur	Energie	Température (°C)	Sn (eV/nm/ion)	Se (eV/nm/ion)	Dpa (max)	Se/Sn
Au <sup>+</sup>	Japet	12 MeV	20	3000	3000	13	1
H <sup>+</sup>	Japet	1 MeV	20	0,02	75	0.03	2500

La principale différence entre les deux irradiations réside dans le rapport entre la perte d'énergie par interactions électroniques ( $S_e$ ) et celle par interactions nucléaires ( $S_n$ ) de l'ion dans la couche d'oxyde. Contrairement aux ions lourds, l'énergie déposée par interactions électroniques est majeure lors de l'irradiation aux protons de 1 MeV. En comparant l'évolution des spectres Raman en fonction de la dose reçue par interactions électroniques ou nucléaires, nous pouvons en déduire la cause des modifications sur les spectres Raman et déterminer le type de défauts à l'origine de ces changements. Les spectres Raman obtenus à différentes doses sont présentés sur les Figure 4.5 et Figure 4.6 respectivement pour l'irradiation aux protons et aux ions Au.



**Figure 4.5 : Evolution des spectres Raman d'une couche d'oxyde de 1,5 µm formée sur l'alliage Zy4 pour différentes doses en dpa lors d'une irradiation avec des protons.**

Au cours de l'endommagement de la couche d'oxyde, nous avons une croissance des bandes vibrationnelles à 150, 178, 259, 570, 619 et 712 cm<sup>-1</sup>. En revanche, nous avons une décroissance de l'intensité du mode de vibration à 475 cm<sup>-1</sup>.

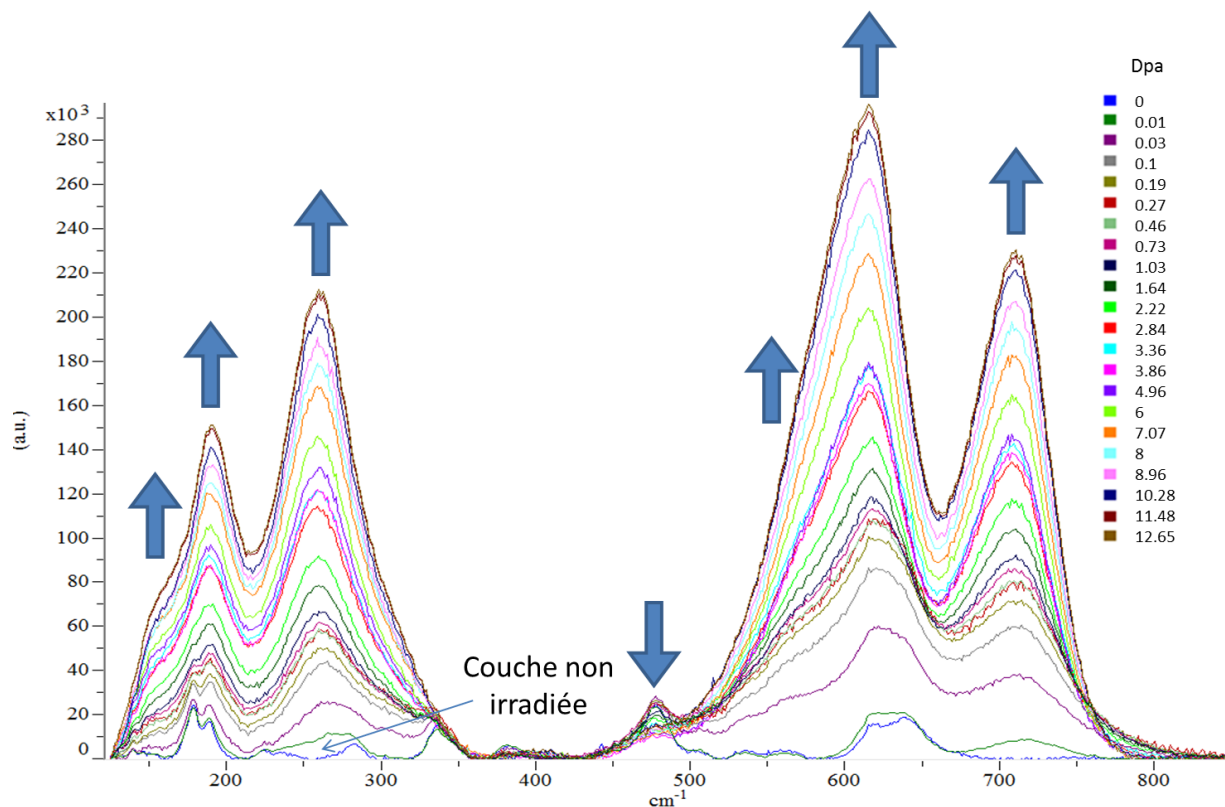


Figure 4.6 : Evolution des spectres Raman d'une couche d'oxyde de 1,5 µm formée sur l'alliage Zy4 en fonction de la dose en dpa lors d'une irradiation avec des ions Au.

On peut remarquer, premièrement, que les modifications sur les spectres Raman sont bien plus importantes dans le cas de l'irradiation avec les ions Au. Nous nous limiterons, pour l'exploitation des résultats, à l'évolution de l'intensité de la bande à 712  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la dose par interactions électroniques et nucléaires, cette nouvelle bande étant une signature de l'endommagement de la couche d'oxyde par l'irradiation.

La Figure 4.7 représente l'évolution de l'intensité de la bande à 712  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la dose déposée par les interactions électroniques.

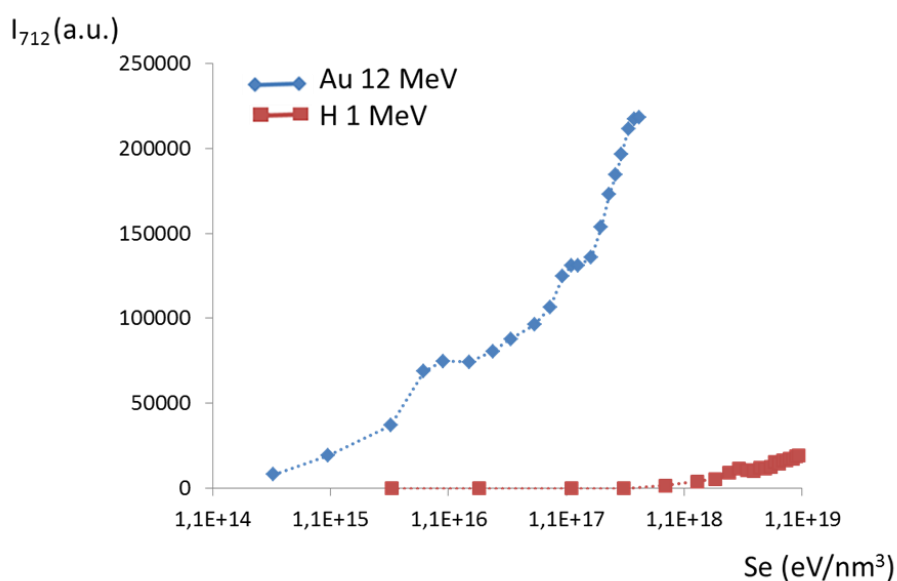
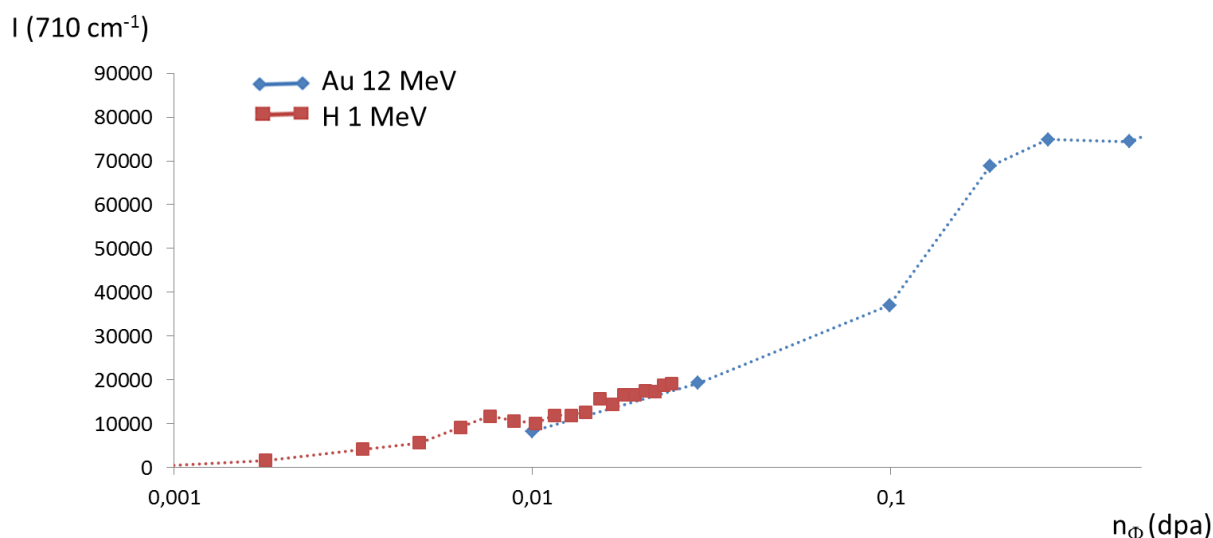


Figure 4.7 : Intensité de la bande Raman à 712  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres Raman d'une couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 en fonction de la dose par interactions électroniques.

D'après la figure précédente, l'évolution de l'intensité de la bande Raman à  $712\text{ cm}^{-1}$  n'est clairement pas corrélée avec la perte d'énergie par interactions électroniques suivant le type d'irradiation. Les modifications des spectres Raman ne sont donc pas le fruit des interactions électroniques entre les particules et la cible. Ce résultat induit que les modifications visibles sur les spectres Raman des couches d'oxydes irradiées ne résultent pas des défauts générés par les interactions électroniques et donc des défauts de type T dans l'oxyde irradié [Costantini, 2013].

La Figure 4.8 montre, quant à elle, l'évolution de l'intensité de la bande Raman en fonction du dommage balistique injecté dans les couches d'oxyde par les deux irradiations.



**Figure 4.8 : Intensité de la bande Raman à  $712\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres Raman d'une couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 en fonction des faibles doses par interactions nucléaires.**

Contrairement au cas précédent, l'évolution de l'intensité de la bande Raman à  $712\text{ cm}^{-1}$  avec la dose reçue par interactions nucléaires est semblable pour les deux irradiations. Autrement dit, que ce soit avec les protons (0,02% d'interactions nucléaires) ou avec les ions Au (50% d'interactions nucléaires), l'intensité de la bande Raman à  $712\text{ cm}^{-1}$  est similaire à même niveau d'endommagement nucléaire dans la couche. Les cascades de déplacements des ions dans l'oxyde sont donc responsables des modifications observées sur les spectres Raman et notamment de l'apparition de nouveaux « modes » de vibration de l'oxyde. Cette technique permet donc de détecter l'endommagement nucléaire de la couche d'oxyde et probablement les défauts de type F [ $\text{V}_\text{O}$ - $\text{V}_\text{O}^\times$ ] d'après la littérature, [Costantini, 2013].

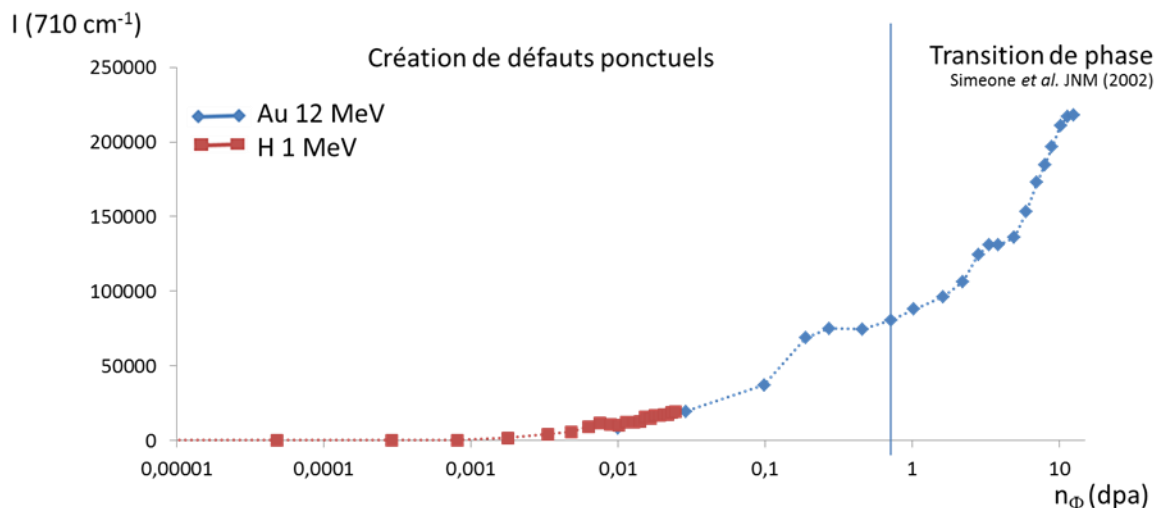


Figure 4.9 : Intensité de la bande Raman à  $712\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres Raman d'une couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 en fonction de la dose par interactions nucléaires.

D'autre part, la Figure 4.9 met en évidence une évolution non linéaire de l'intensité de la bande Raman en fonction de la dose reçue par interactions nucléaires. Tout d'abord, la bande à  $710\text{ cm}^{-1}$  apparaît à des niveaux d'endommagement très faible, autour de 0,005 dpa, et son intensité augmente non linéairement jusqu'à 0,2 dpa. Etant en dessous du seuil de transition de phase de la zircone monoclinique, nous détectons les défauts ponctuels de type F dans cette gamme d'endommagement. Ensuite, au-delà de 0,5 dpa, l'intensité de la bande Raman croît linéairement puis atteint un palier à partir de 10-12 dpa. Dans cette gamme d'endommagement, l'irradiation induit une transition de phase de la zircone monoclinique en phase quadratique dont la fraction volumique atteint, à saturation, environ 90% au-delà de 12 dpa. L'évolution de l'intensité de la bande Raman à  $712\text{ cm}^{-1}$  au-delà de 0,5 dpa permet probablement de suivre la transition de phase de la zircone monoclinique. Pour la dose finale d'irradiation avec les ions Au, la fraction de phase quadratique dans l'oxyde s'élève à 90 % d'après l'équation 2.4. Les diffractogrammes de la couche d'oxyde référence et irradiée avec des ions Au à un niveau d'endommagement de 13 dpa sont indiqués sur la Figure 4.10.

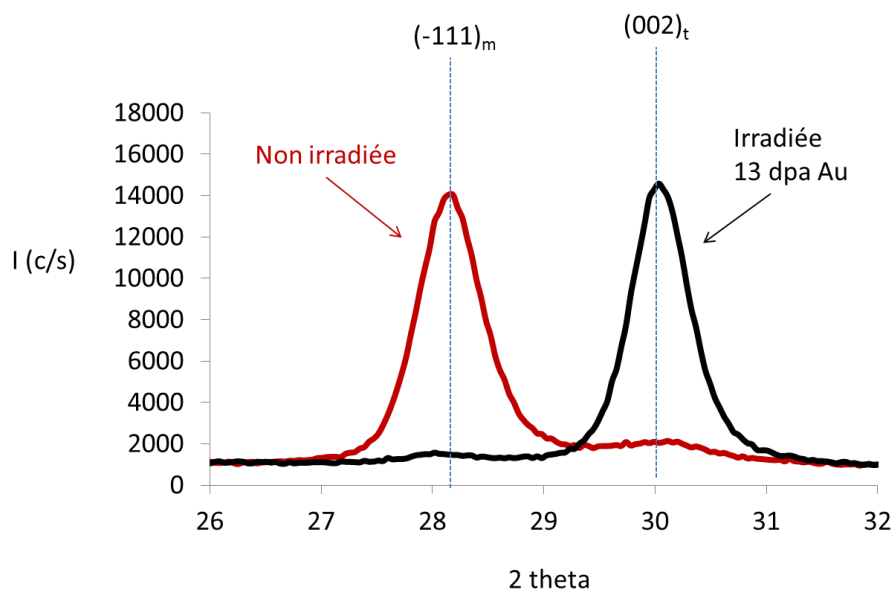


Figure 4.10 : Diffractogrammes d'une couche d'oxyde de  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  référence et irradiée avec des ions Au de 12 MeV à un niveau d'endommagement de 13 dpa.

### 4.1.3 Bilan

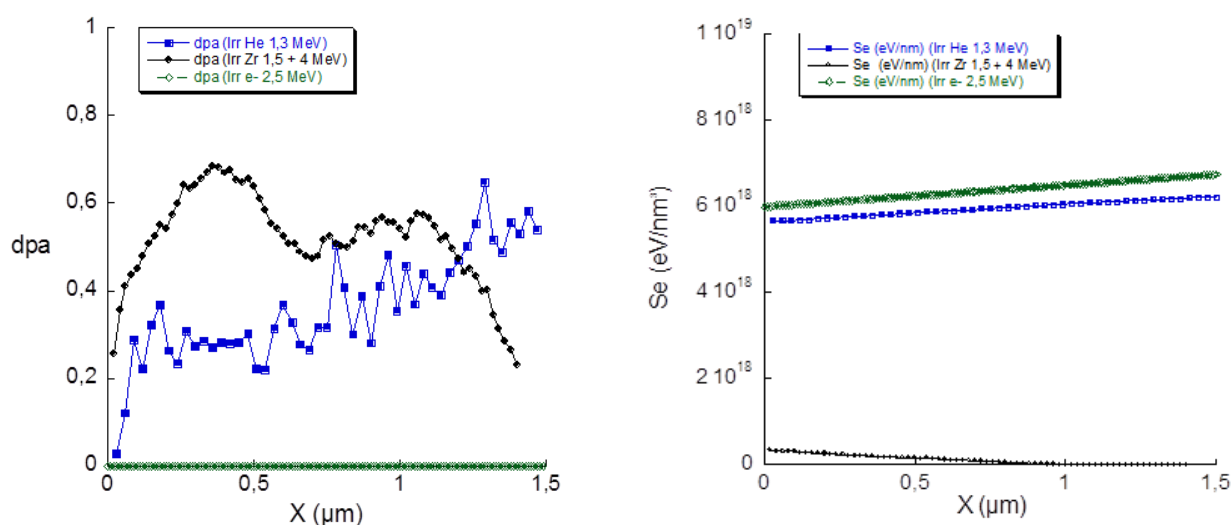
La spectroscopie Raman est donc une technique d'analyse adaptée pour caractériser l'endommagement nucléaire induit par l'irradiation des couches d'oxyde formées sur les alliages de zirconium. En effet, les analyses de suivi *in-situ* de l'irradiation par spectroscopie Raman indiquent que les interactions nucléaires des ions dans l'oxyde se traduisent par l'émergence de nouvelles bandes de vibration, notamment à 259, 570 et 712  $\text{cm}^{-1}$ , qui ne sont pas liées à des modifications cristallographiques de la couche d'oxyde. Cette technique permet, en outre, de suivre qualitativement l'endommagement nucléaire des couches d'oxyde irradiées. Nous considérerons par la suite que l'intensité des nouvelles bandes Raman nous renseigne sur l'évolution de la concentration en défauts de type F [ $\text{V}_\text{o}$ · $\text{V}_\text{o}^\times$ ] d'après la littérature.

Après le choix de cette technique de caractérisation, le paragraphe suivant est consacré à l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse de corrosion de l'alliage Zy4.

## 4.2 Influence de l'irradiation de l'oxyde sur la corrosion de l'alliage Zircaloy-4

### 4.2.1 Influence du type d'endommagement sur l'oxydation

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer quel type d'interactions dans l'oxyde modifie significativement la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4. Pour cela, les effets sur la vitesse d'oxydation de l'irradiation de la couche d'oxyde par des ions zirconium, des ions hélium et des électrons seront comparés. Les fluences d'irradiation ont spécifiquement été déterminées pour que la dose reçue par interactions nucléaires soit similaire lors de l'irradiation avec les ions zirconium et hélium puis, celles déposées par interactions électroniques semblables lors de l'irradiation avec les ions hélium et les électrons. Les fluences et énergies des différentes irradiations ainsi que les doses reçues par interactions nucléaires et électroniques sont indiquées sur les Figures 4.11 et le Tableau 4.3.



Des expositions isotopiques de 24 heures ont ensuite été réalisées dans les couches d'oxydes irradiées. Les profils de diffusion de l'oxygène 18 dans des couches d'oxyde préformées sur l'alliage Zy4 et irradiées par des ions zirconium, hélium et des électrons sont présentés sur la Figure 4.12.

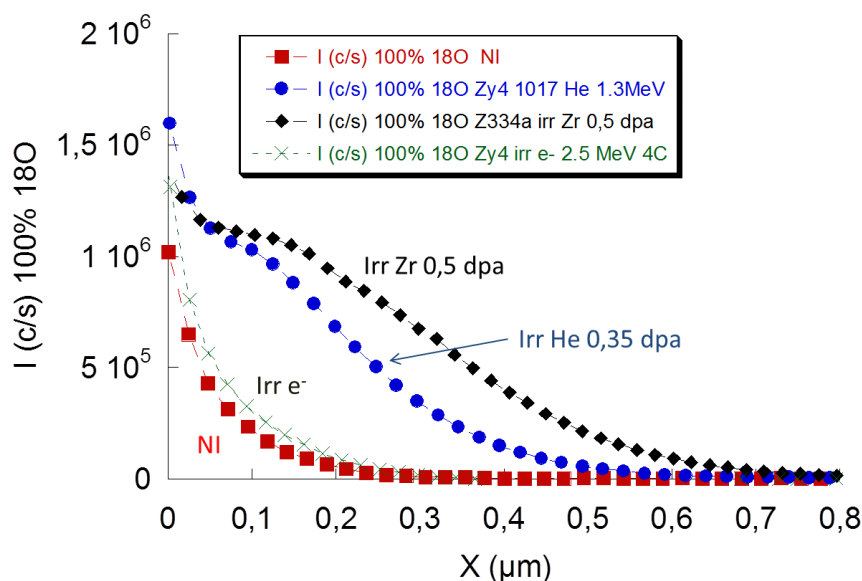


Figure 4.12 : Profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans une couche d'oxyde référence et irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ , avec des ions zirconium de 1,5 et 4 MeV respectivement à une fluence de  $5 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}/\text{cm}^2$  et avec des électrons de 2,5 MeV à une fluence de  $10^{19}/\text{cm}^2$ .

Tout d'abord, les profils dans l'oxyde référence et celui irradié avec les électrons sont quasi-confondus. Ce résultat indique un effet relativement faible des interactions électroniques sur la vitesse d'oxydation de l'alliage. Les flux de diffusion de l'oxygène 18 dans les oxydes irradiés avec les ions zirconium et hélium sont, en revanche, beaucoup plus élevés que celui mesuré dans le matériau référence. Ils sont, respectivement, supérieurs d'un facteur 6,3 et 4,5 (cf. Tableau 4.3). De plus, cet écart de flux entre les ions Zr et les ions He résulte très certainement de la différence d'endommagement nucléaire subi par les deux oxydes.

Tableau 4.3 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose (dpa)	S <sub>e</sub> (eV/nm <sup>3</sup> )	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion J( <sup>18</sup> O)/J <sub>ref</sub> ( <sup>18</sup> O)	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)
Zircaloy-4	Non irradié						1,4	1	$0,84 \cdot 10^{-15}$
	e <sup>-</sup>	2,5	$10^{19}$	20	0	$6 \cdot 10^{18}$	1,4	1,3	$0,82 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	$6 \cdot 10^{18}$	1,4	4,5	$3,7 \cdot 10^{-15}$
	Zr	1,5 + 4	$5 \cdot 10^{13} + 10^{14}$	20	0,5	$2 \cdot 10^{17}$	1,4	6,3	$7,5 \cdot 10^{-15}$

Finalement, cette étude montre très clairement que les défauts induits par les cascades de collisions sont responsables de l'accroissement du flux et donc de la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4.

Par ailleurs, la présence des défauts a été caractérisée par spectroscopie Raman. La Figure 4.13 présente les spectres Raman des couches d'oxyde irradiées suivant les trois conditions.



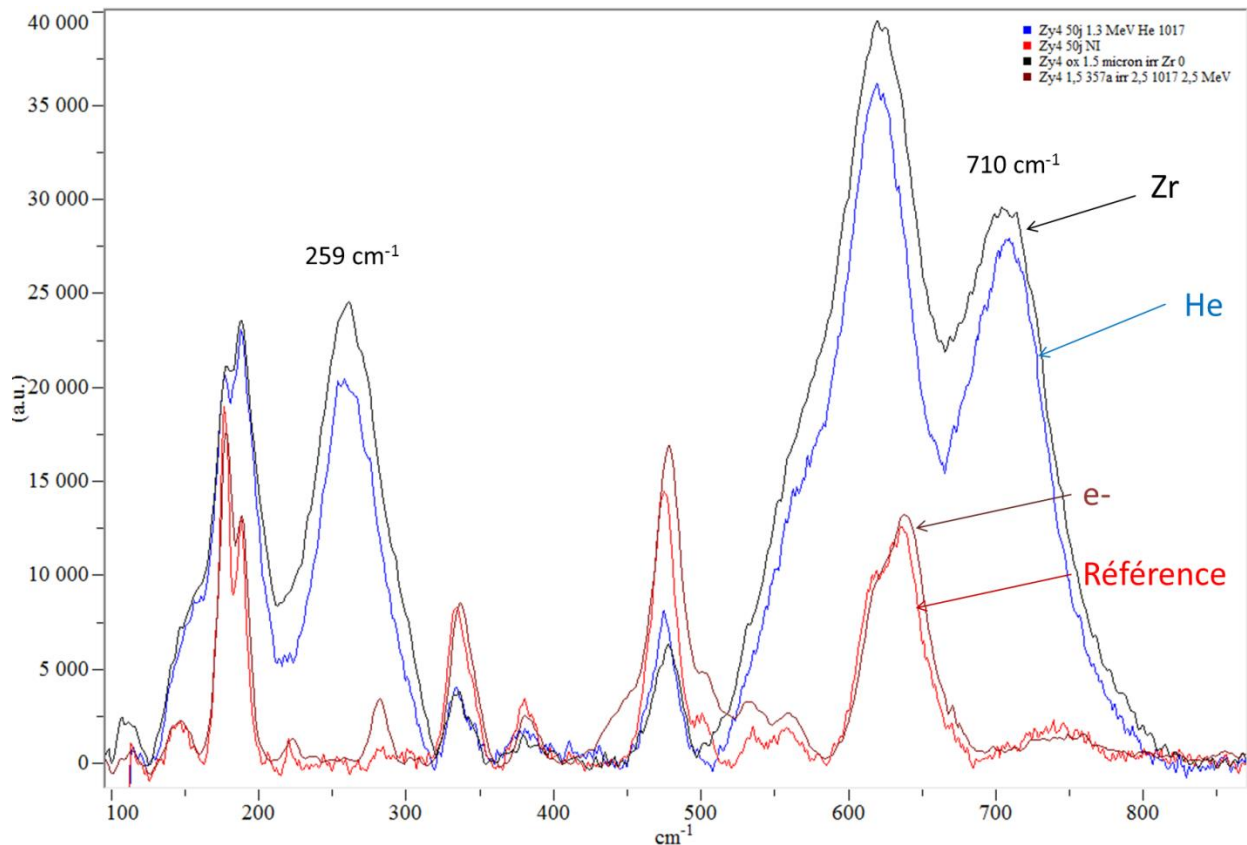


Figure 4.13 : Spectres Raman des couches d'oxyde référence, irradiées avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ , avec des ions zirconium de 1,5 et 4 MeV respectivement à une fluence de  $5 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}/\text{cm}^2$  et avec des électrons de 2,5 MeV à une fluence de  $10^{19}/\text{cm}^2$ .

Premièrement, le spectre obtenu après irradiation aux électrons de 2,5 MeV est quasi-identique à celui du matériau non irradié. Cette observation est cohérente avec les conclusions obtenues lors des manipulations de Raman *in-situ*.

Deuxièmement, l'intensité de la bande Raman à 259 et  $710 \text{ cm}^{-1}$  du spectre obtenu pour la couche irradiée par les ions Zr est un peu plus élevée que celle de la couche irradiée aux ions He. La concentration de défauts d'irradiation est, de ce fait, plus importante après irradiation aux ions Zr, conformément aux calculs TRIM ( $\Phi_{\text{He}} < \Phi_{\text{Zr}}$ ).

Si l'oxygène diffuse à travers des défauts du type  $[\text{V}_\text{o} \cdot \text{V}_\text{o}^\times]$  pour atteindre l'interface métal/oxyde, l'accroissement de leur concentration explique un flux en oxygène plus important pour le matériau irradié avec les ions Zr comparativement au matériau irradié avec les ions He.

Le paragraphe suivant s'intéresse à l'influence de la localisation du dommage dans la couche d'oxyde et notamment à l'augmentation du gradient de concentration en défauts  $[\text{V}_\text{o} \cdot \text{V}_\text{o}^\times]$  sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4.

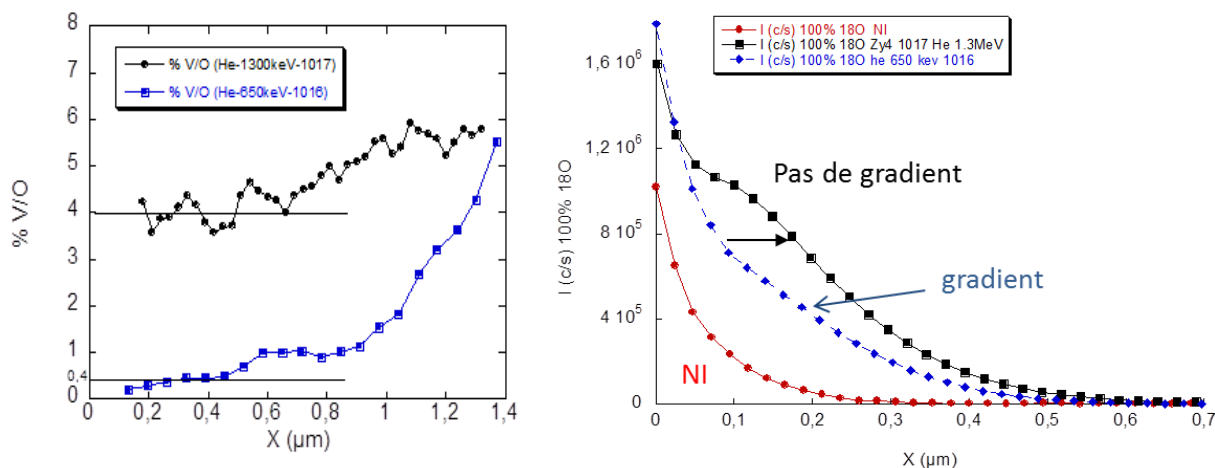
#### 4.2.2 Influence de la localisation de l'endommagement sur l'oxydation

Le dommage balistique des ions dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 a un effet accélérateur sur le flux de diffusion de l'oxygène et donc sur la vitesse d'oxydation. Nous étudierons dans ce paragraphe si cette augmentation du flux de diffusion est contrôlée par la modification du gradient en lacunes dans la couche d'oxyde lors de la génération des défauts



(lacunes d'oxygènes) ou par la concentration en défauts uniformément répartis dans le bulk de l'oxyde.

Pour cela, une exposition isotopique a été réalisée sur des couches d'oxyde avec le même niveau de dommage nucléaire à l'interface métal / oxyde mais différent dans le bulk de l'oxyde. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la Figure 4.14. Puis, une seconde exposition isotopique a été réalisée sur des couches d'oxyde avec le même niveau de dommage nucléaire dans le bulk mais différent à l'interface métal / oxyde. Les profils de diffusion du  $^{18}\text{O}$  sont présentés sur la Figure 4.15.



**Figure 4.14 :** A gauche, profils de la fraction de lacunes d'oxygène, calculés par SRIM, dans une couche d'oxyde irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  et de 650 keV à une fluence de  $10^{16}/\text{cm}^2$ . A droite, profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans les couches d'oxydes après exposition isotopique de 24h sous  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  à 360°C en autoclave.

La Figure 4.14 présente les profils de diffusion de l'oxygène 18 dans les couches d'oxyde référence et irradiées avec des ions hélium à des énergies et fluences différentes afin de générer un niveau de dommage nucléaire analogue à l'interface métal / oxyde entre les deux irradiations. L'irradiation avec les ions hélium de 650 keV à une fluence de  $10^{16}/\text{cm}^2$  a la particularité de fortement modifier le gradient de lacunes dans la couche car le maximum de l'endommagement nucléaire se situe à cette interface. L'irradiation avec les ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  génère un niveau d'endommagement à l'interface métal / oxyde similaire à l'irradiation précédente ( $\text{He}^+$  650 keV) mais produit davantage de défauts dans le bulk de l'oxyde (~10 fois plus). Le gradient de concentration en lacunes est dans ce cas nettement plus faible (~6 fois) comme l'illustre la Figure 4.14. En d'autres termes, l'endommagement est relativement uniforme dans l'oxyde irradié aux ions hélium de 1300 keV.

Le descriptif des irradiations est disponible dans le Tableau 4.4.

D'un point de vue cinétique, le flux de diffusion de l'oxygène dans la couche uniformément irradiée est nettement supérieur à celui dans l'oxyde ayant un fort gradient de concentration en défauts lacunaires. Ce résultat montre que le flux est régi, au premier ordre, par la quantité de défauts d'irradiation dans le volume de l'oxyde.

Par ailleurs, la concentration superficielle est identique pour les deux couches d'oxyde irradiées.

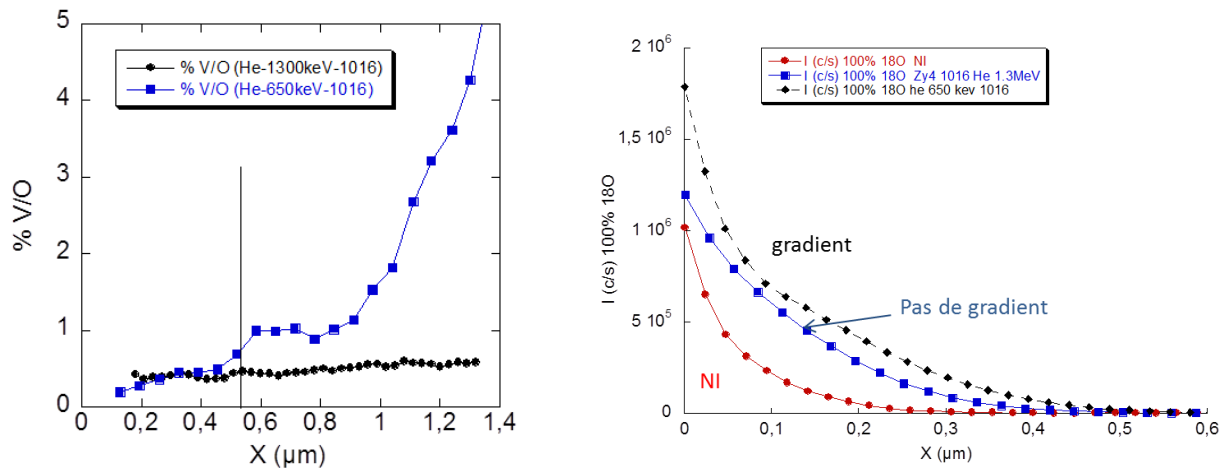


Figure 4.15 : A gauche, profils de la fraction de lacunes d'oxygène, calculés par SRIM, dans une couche d'oxyde irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV et de 650 keV à une fluence de  $10^{16}/\text{cm}^2$ . A droite, profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans les couches d'oxydes après exposition isotopique de 24h sous  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  à  $360^\circ\text{C}$  en autoclaves.

La Figure 4.15 représente, quant à elle, les profils de diffusion de l'oxygène 18 dans les couches d'oxyde référence et irradiées avec des ions hélium à deux énergies différentes de sorte à générer un niveau de dommage nucléaire équivalent dans le bulk de l'oxyde entre les deux irradiations. L'irradiation avec les ions hélium de 650 keV à une fluence de  $10^{16}/\text{cm}^2$  engendre un niveau de dommage balistique plus important à l'interface métal / oxyde modifiant, dans ce cas, le gradient en lacunes d'oxygène dans la couche. L'irradiation de la couche d'oxyde avec les ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{16}/\text{cm}^2$  possède un niveau de dommages balistiques dans le bulk de l'oxyde sensiblement équivalent avec l'irradiation aux ions hélium de 650 keV.

Nous pouvons remarquer une concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$  beaucoup plus importante dans la couche dont les défauts d'irradiation sont majoritairement produits à l'interface métal / oxyde comparativement à celle de la couche endommagée uniformément. L'augmentation de la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$  est apparemment dépendante du niveau d'endommagement à l'interface métal / oxyde. D'autre part, les profondeurs de pénétration de l'oxygène sont voisines pour les deux irradiations et semblent relativement indépendantes de la distribution de l'endommagement. Elles dépendent vraisemblablement de la concentration moyenne des défauts d'irradiation dans le bulk de l'oxyde. Le coefficient de diffusion de l'oxygène au travers de ces défauts lacunaires est apparemment plus élevé que celui via les lacunes thermiques générées à l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation (hors irradiation). Le corollaire de cette conclusion est une énergie de migration de l'oxygène plus faible dans les défauts d'irradiation.

En résumé, l'augmentation du flux de diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxyde irradiées est fortement dépendante de la concentration en défauts d'irradiation dans le bulk de l'oxyde. La présence des défauts se traduit par un accroissement très net du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche induit par une réduction sensible de l'énergie de migration de l'oxygène via ces défauts lacunaires. En revanche, le niveau d'endommagement à l'interface métal / oxyde influe vraisemblablement sur la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$ .

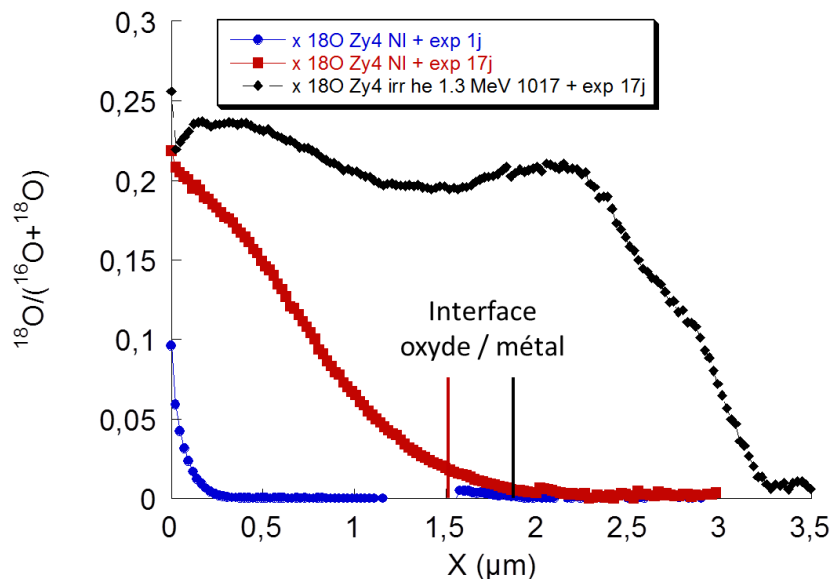
**Tableau 4.4 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Dose à l'interface Met/Ox (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)
Zircaloy-4	Non irradié						1,4	1	$0,84 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,4	0,5	1,4	4,5	$3,7 \cdot 10^{-15}$
	He	0,65	$10^{16}$	20	0,04 – 0,1	0,5	1,4	3,3	$2,9 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{16}$	20	0,035	0,05	1,4	2,3	$1,8 \cdot 10^{-15}$

Cependant, ces expérimentations ne renseignent pas sur le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde irradiée. C'est pourquoi, une exposition isotopique à temps long (17 jours) a été réalisée.

#### 4.2.3 Mécanisme d'oxydation de l'alliage Zy4 avec la couche d'oxyde irradiée

Pour étudier le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde, qu'il soit irradié ou non, une exposition isotopique de 17 jours a été réalisée sur des oxydes préformés de 1,4 μm. La Figure 4.16 décrit la fraction de <sup>18</sup>O par rapport à l'oxygène total, après 17 jours d'exposition isotopique, dans une couche d'oxyde référence et irradiée uniformément avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ .



**Figure 4.16 : Fraction de <sup>18</sup>O par rapport à l'oxygène total dans un oxyde référence et irradié avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  après 17 jours d'exposition isotopique. La fraction de <sup>18</sup>O par rapport à <sup>16</sup>O dans un oxyde référence après 1j d'exposition isotopique est également indiqué sur la figure. L'épaisseur d'oxyde était initialement de 1,4 μm avant exposition isotopique.**

Après 17 jours d'exposition isotopique, l'oxygène 18 pénètre beaucoup plus profondément dans la couche d'oxyde référence comparativement à une exposition isotopique d'une journée. De plus, la concentration superficielle en <sup>18</sup>O est plus importante et la fraction atomique d'oxygène 18 en surface est de l'ordre 20 %. Cette faible concentration superficielle en <sup>18</sup>O à temps longs d'exposition isotopique confirme que la diffusion de cet atome dans la couche se fait

préférentiellement via les courts-circuits et en particulier les joints de grains et non dans le volume des grains d'oxyde. Dans l'oxyde irradié, la répartition de l'oxygène 18 est quasi-uniforme. Dans la couche irradiée, l'oxygène diffuse, non seulement par les joints de grains initialement présents avant irradiation mais aussi via les défauts lacunaires générés par l'irradiation dans le bulk de l'oxyde. La fraction en  $^{18}\text{O}$  semble d'ailleurs suivre la répartition uniforme des défauts induits par l'irradiation de la couche (Figure 4.14). Ces nouveaux chemins de diffusion vont alors permettre à l'oxygène 18 d'atteindre beaucoup plus rapidement l'interface métal/oxyde et, comme l'illustre la figure 4.17, cet isotope va alors « s'accumuler » sous l'interface métal/oxyde. Quantitativement, le flux de diffusion dans l'oxyde irradié est 2,6 fois plus important que celui dans l'oxyde référence lors des 17 jours d'exposition isotopique, ce qui signifie que le matériau avec la couche d'oxyde irradiée s'est oxydé 2,6 fois plus rapidement que le matériau vierge pendant les 17 premiers jours suivant l'irradiation.

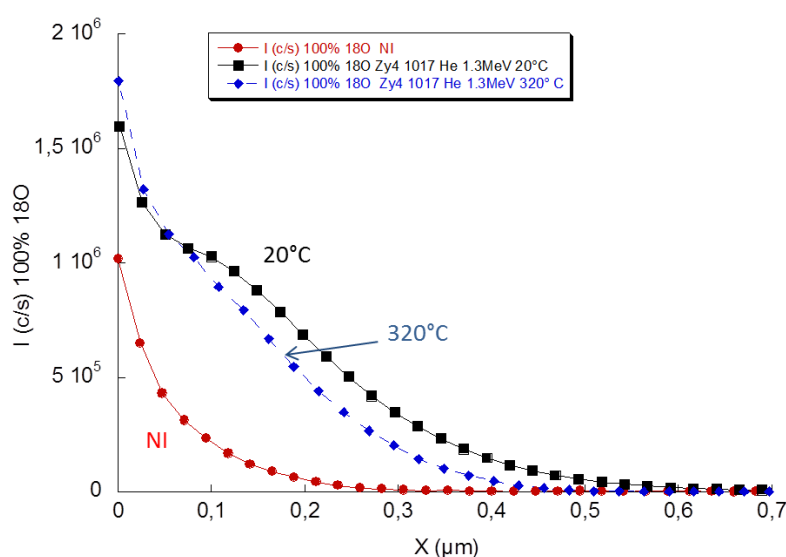
Cette estimation du rapport des flux moyens pendant 17 jours est parfaitement cohérente, comme nous allons le démontrer par la suite, avec les résultats cinétiques obtenus par prise de masse lors de l'étude de l'effet des défauts à long terme en conditions REP.

**Tableau 4.5 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons et rapport des flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Temps d'exposition isotopique (jours)	Epaisseur d'oxyde après exposition (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$
Zircaloy-4	Non irradié					17	1,5	1
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	17	1,8	2,6

#### 4.2.4 Recombinaison des défauts lors de l'irradiation

Dans le cœur des REP, le gainage combustible est irradié à environ 320°C. Il est donc important d'estimer la recombinaison des défauts générés dans la couche d'oxyde au cours d'une irradiation. Nous avons donc irradié des couches d'oxyde avec des ions He de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  à 20°C et 320°C. Les profils de diffusion de l'oxygène 18 seront comparés entre les deux expériences pour estimer la recombinaison des défauts en température. Les profils sont présentés sur la Figure 4.17.



**Figure 4.17 : Profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans une couche d'oxyde référence et irradiée à température ambiante et à 320°C avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ . Durée de l'irradiation : 3h30.**

Le flux de diffusion de  $^{18}\text{O}$  est légèrement plus faible dans l'oxyde irradié à 320°C comparativement à celui dans l'oxyde irradié à température ambiante. Le flux est inférieur de 20% ce qui indique qu'une partie des défauts s'est recombinaison lors de l'irradiation en température. De plus, le coefficient de diffusion de l'oxygène est un peu plus faible dans l'oxyde irradié en température. La recombinaison des défauts lors de l'irradiation en température est donc non négligeable mais les défauts sont relativement stables en température. En d'autres termes, l'accroissement du taux de recombinaison dans ces conditions d'irradiation n'est pas très élevé entre 20 et 320°C.

**Tableau 4.6 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)
Zircaloy-4	Non irradié					1,4	1	$0,84 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	1,4	4,5	$3,7 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	320	0,35	1,4	3,7	$2,6 \cdot 10^{-15}$

Le paragraphe suivant s'intéresse à l'impact cinétique à long terme de l'endommagement de la couche d'oxyde sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 et à la résistance en température des défauts d'irradiation dans la zircone en conditions REP.

#### 4.2.5 Effet à long terme des défauts d'irradiation dans la couche d'oxyde

##### 4.2.5.1 Irradiation avec des ions He<sup>+</sup>

Maintenant que nous savons que les dommages balistiques dans l'oxyde entraînent une augmentation du flux de diffusion de l'oxygène jusqu'au métal et que nous connaissons un moyen expérimental pour suivre cette endommagement balistique de la couche d'oxyde, nous allons maintenant étudier s'il existe un lien entre le niveau d'endommagement de la couche d'oxyde et la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4.

Nous avons donc irradié une couche d'oxyde avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  (0,35 dpa). L'échantillon irradié est ensuite réoxydé pendant 24h, 48h et 240h en conditions REP sous  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , puis, analysé par spectroscopie Raman. La Figure 4.18 décrit les spectres Raman d'une couche d'oxyde irradiée et « recuite » à différents temps.

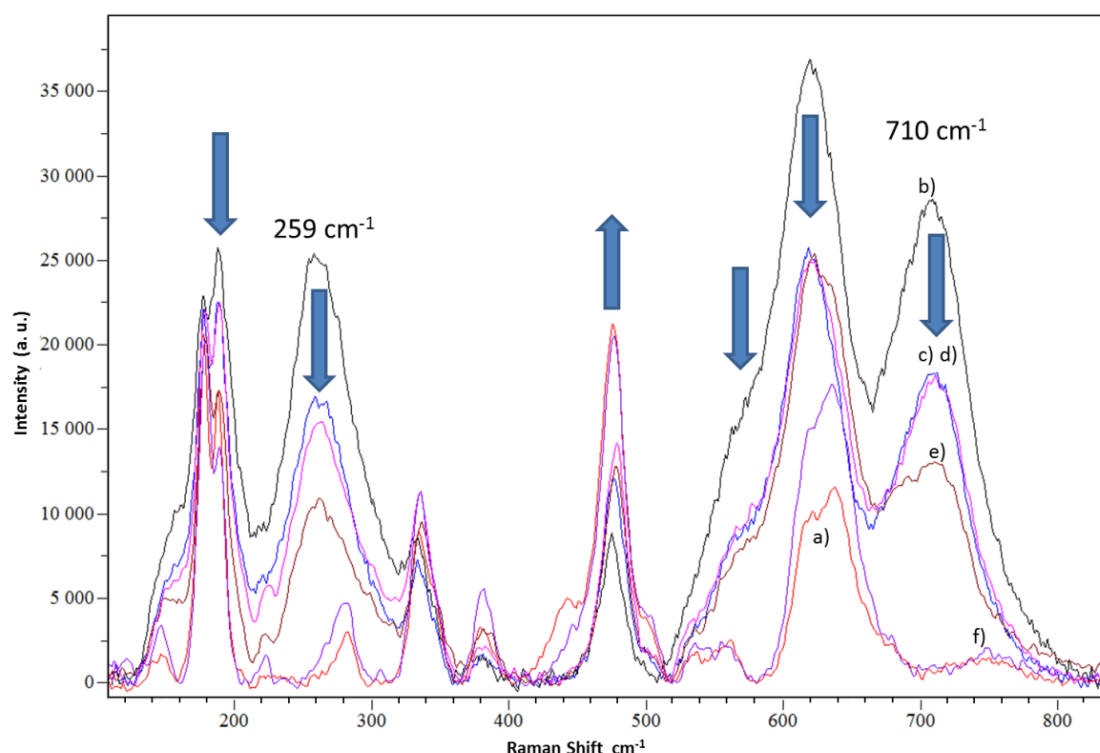


Figure 4.18 : Spectres Raman lors des analyses des couches d'oxyde a) référence, b) irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  et recuites c) 24h, d) 48h, e) 240h et f) 23 jours en conditions représentatives de celles des REP.

L'intensité des bandes Raman à 259 et  $712\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des défauts balistiques dans la couche d'oxyde, diminue avec le temps de réoxydation. Après 23 jours en conditions REP, la signature des défauts dans l'oxyde a complètement disparu. Nous observons finalement une restauration quasi-complète du spectre d'une couche non irradiée après 23 jours de réoxydation.

Une exposition isotopique de 24 heures est *in fine* réalisée pour les échantillons respectivement réoxydés, 24h, 48h et 240h en conditions REP. La Figure 4.19 présente les profils de diffusion de l'oxygène 18 ainsi obtenus après analyses SIMS.

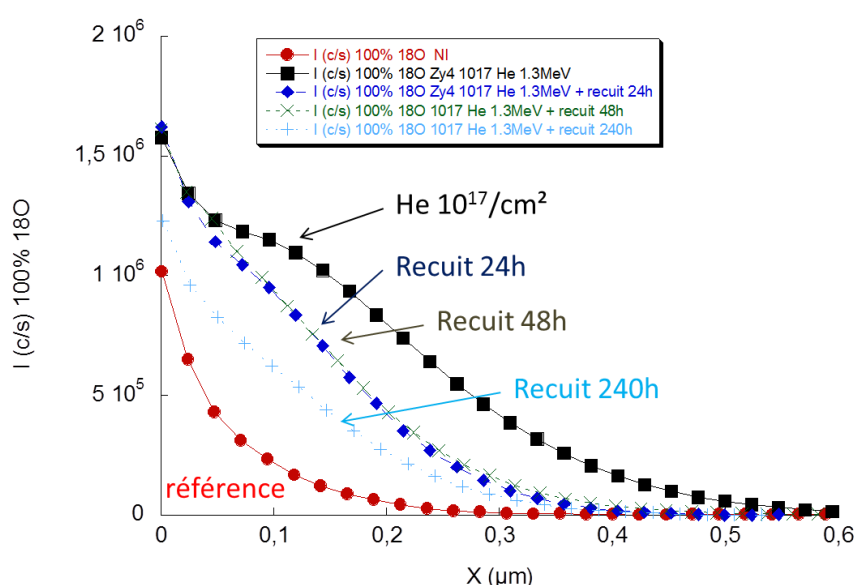


Figure 4.19 : Profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$ , après 24h d'exposition isotopique, dans des couches d'oxyde référence et irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  puis recuites 24h, 48h, 240h en conditions représentatives de celles des REP.

Comme pour la signature des défauts dans l'oxyde observée sur les spectres Raman, le flux de diffusion en  $^{18}\text{O}$  dans l'oxyde diminue à mesure que les défauts d'irradiation sont annihilés lors de l'étape de réoxydation. Pour l'échantillon recuit 240h, le profil commence à se rapprocher de celui obtenu dans la couche d'oxyde non irradiée. Les rapports des flux de diffusion entre les matériaux irradiés et recuits comparativement à celui dans une couche d'oxyde référence sont indiqués dans le Tableau 4.7. Il existe apparemment un lien entre la concentration en défauts dans l'oxyde et la vitesse d'oxydation de l'alliage. La Figure 4.20 décrit l'intensité relative de la bande Raman à 260 et 710  $\text{cm}^{-1}$  (par rapport à l'intensité maximale) et le rapport des flux de diffusion de l'oxygène 18 en fonction du temps de réoxydation en conditions REP.

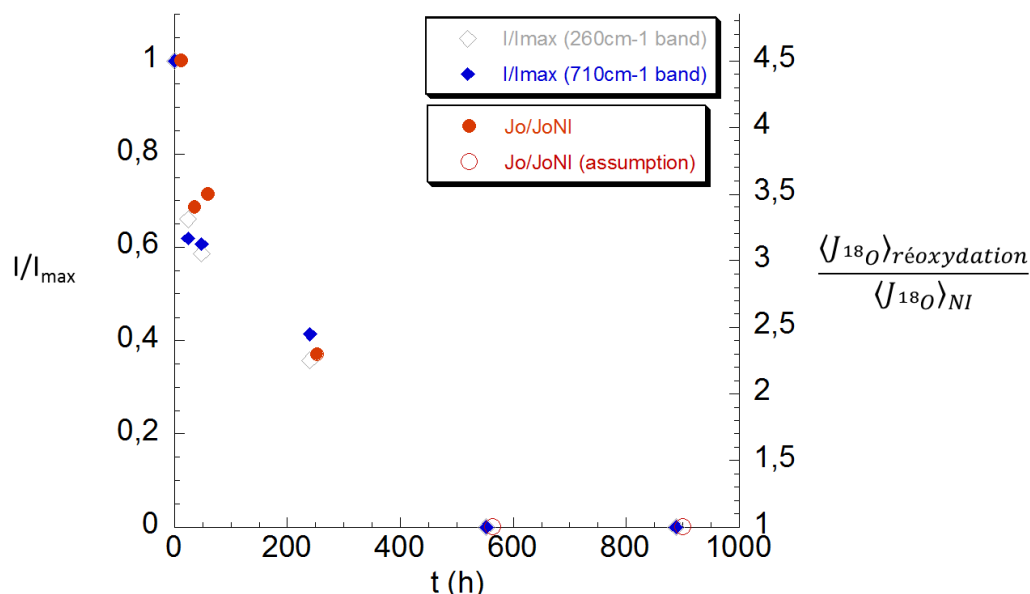


Figure 4.20 : Lien entre le rapport de l'intensité des bandes à 710 et 260  $\text{cm}^{-1}$  des spectres Raman des couches d'oxyde irradiées et le rapport des flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde comparativement à celui dans une couche saine, en fonction du temps de réoxydation en conditions REP.

La Figure 4.20 montre clairement la relation entre le rapport de l'intensité des bandes Raman à 260 et 710  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des défauts d'irradiation dans l'oxyde et le rapport des flux de diffusion en  $^{18}\text{O}$  dans la couche d'oxyde en fonction du temps de réoxydation. Alors que les défauts se recuisent au cours du temps, le flux de diffusion de l'oxygène diminue « proportionnellement » et redevient progressivement équivalent à celui dans la couche d'oxyde référence. Les rapports des flux à 23 jours et 41 jours de recuit sont hypothétiques et ont été fixés à 1 d'après les courbes cinétiques de la Figure 4.21. En effet, après 23 et 41 jours de réoxydation les vitesses d'oxydation de l'échantillon irradié et référence semblent équivalentes.

Tableau 4.7 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, temps de recuits, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/ $\text{cm}^2$ )	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Temps de recuit (h)	Epaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$I/I_{\text{max}}$ de la bande à 712 $\text{cm}^{-1}$ après recuit
Zircaloy-4	Non irradié					0	1,4	1	$0,84 \cdot 10^{-15}$	—
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	0	1,4	4,5	$3,7 \cdot 10^{-15}$	1
						24	1,5	3,4	$1,8 \cdot 10^{-15}$	0,62
						48	1,5	3,5	$1,9 \cdot 10^{-15}$	0,61
						240	1,7	2,3	$1,5 \cdot 10^{-15}$	0,41



La Figure 4.21 décrit les cinétiques d'oxydation de l'alliage Zy4 référence et avec la couche d'oxyde irradiée par des ions He de 1,3 MeV à  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (0,35 dpa).

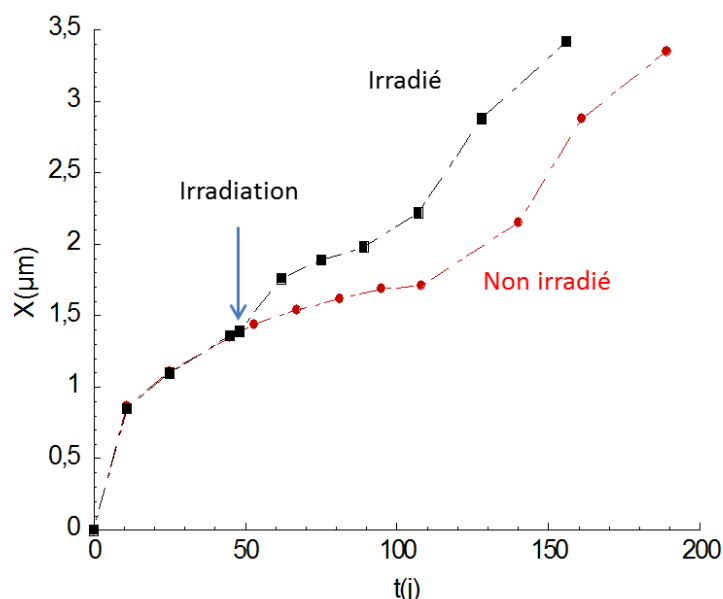


Figure 4.21 : Courbes cinétiques d'oxydation en autoclave à 360°C d'un alliage Zircaloy-4 référence et irradié, après 50 jours de préoxydation, avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}$ /cm<sup>2</sup>.

Après irradiation de la couche d'oxyde, nous pouvons observer un décrochement de la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4. La vitesse d'oxydation est ensuite bien plus élevée durant les 10 premiers jours d'oxydation comparativement à celle du matériau référence pour ensuite diminuer après 23 jours. La vitesse d'oxydation semble ensuite redevenir équivalente à celle du matériau référence. Il est intéressant de rappeler, d'ailleurs, que la présence des défauts n'est plus détectée par spectroscopie Raman après 23 jours d'oxydation.

Pour confirmer ces résultats, une expérience similaire a ensuite été réalisée par irradiation de l'oxyde avec des ions zirconium à un niveau d'endommagement de 0,5 dpa uniformément réparti dans la couche.

#### 4.2.5.2 Irradiation avec des ions Zr<sup>+</sup>

Nous avons donc irradié une couche d'oxyde avec des ions zirconium de 1,5 et 4 MeV respectivement à une fluence de  $5 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}$ /cm<sup>2</sup> (0,5 dpa). L'échantillon irradié est ensuite réoxydé pendant 24h et 240h en conditions REP sous H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, puis, analysé par spectroscopie Raman. La Figure 4.22 décrit les spectres Raman d'une couche d'oxyde irradiée et « recuite » à différents temps.

Comme pour l'irradiation avec les ions He, nous pouvons observer, sur les spectres Raman, une décroissance de la signature de l'endommagement de la couche d'oxyde induit par les ions Zr en fonction du temps de réoxydation.

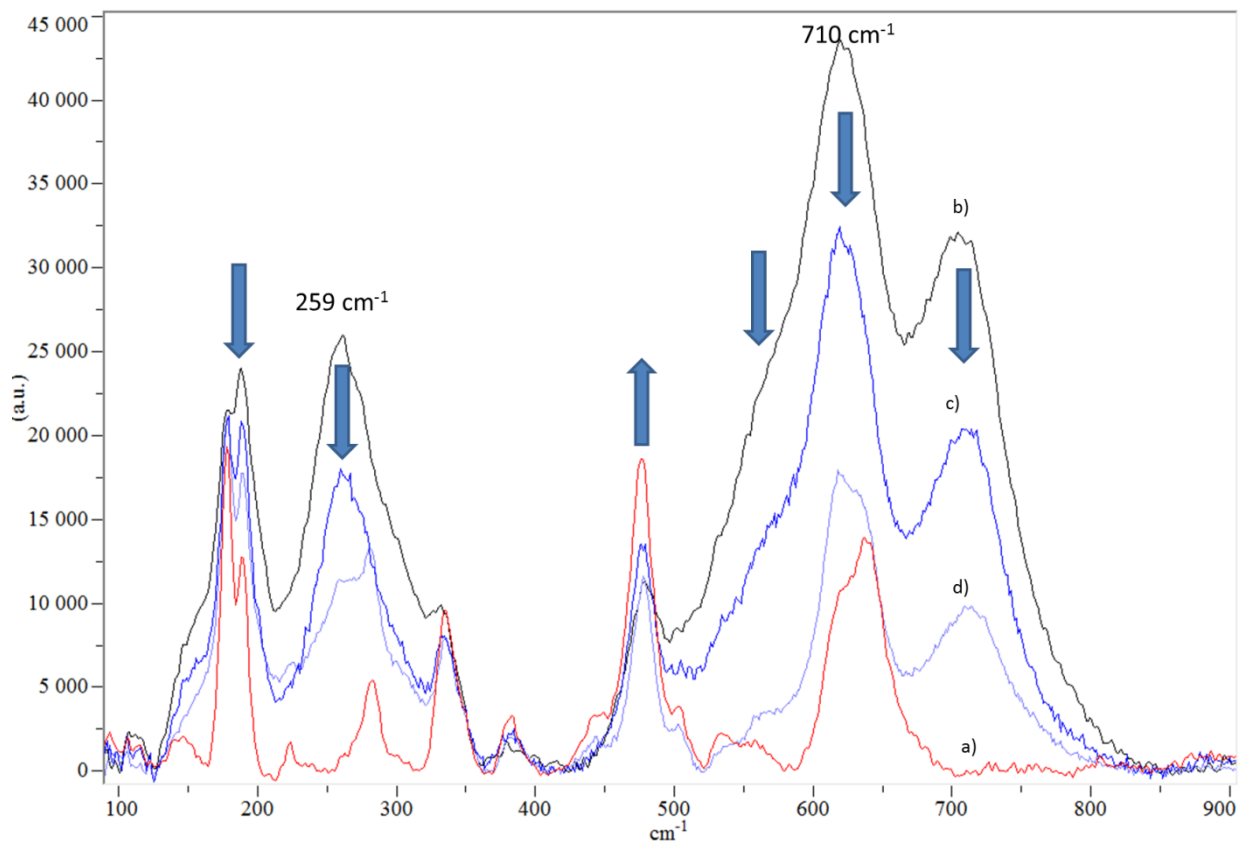


Figure 4.22 : Spectres Raman lors des analyses des couches d'oxyde a) référence et b) irradiée avec des ions zirconium à 0,5 dpa puis recuites c) 24h et d) 240h en conditions représentatives de celles des REP.

Ensuite, une exposition isotopique de 24 heures de ces échantillons irradiés puis réoxydés est réalisée. Les différents profils de diffusion de l'oxygène 18 sont présentés sur la Figure 4.23.

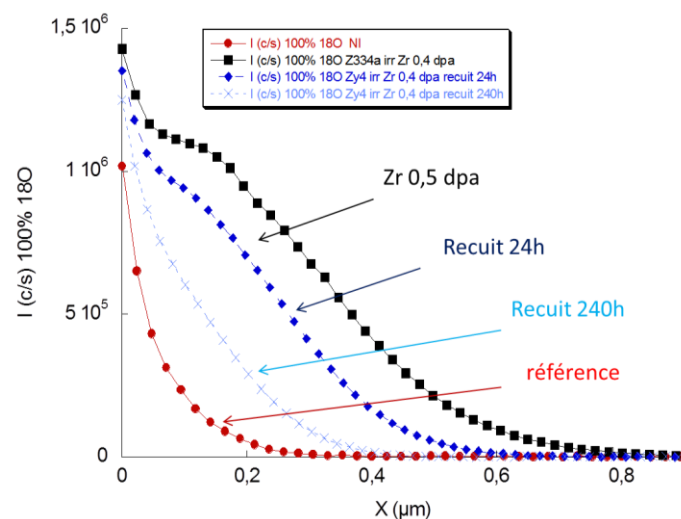


Figure 4.23 : Profils de diffusion du  $^{18}\text{O}$  après 24h d'exposition isotopique dans des couches d'oxyde référence et irradiée avec des ions zirconium à un niveau d'endommagement uniforme de 0,5 dpa puis recuites 24h et 240h en conditions représentatives de celles des REP.

Nous pouvons observer, sur les profils de diffusion de l'oxygène 18, une décroissance du flux avec le temps en conditions REP. Cette décroissance résulte principalement d'une profondeur de diffusion de l'oxygène moins importante après recuits. Comme pour l'irradiation avec les ions He, la décroissance du flux de diffusion semble suivre la décroissance de la concentration

des défauts dans la couche d'oxyde après les différents temps de réoxydation. Ces résultats confirment donc que l'oxygène emprunte les défauts de type F  $[V_o \cdot V_o^x]$  pour diffuser à travers la couche d'oxyde. La Figure 4.24 montre le lien entre le rapport des flux de l'oxygène dans l'oxyde et l'intensité relative de la bande à  $710\text{ cm}^{-1}$ .

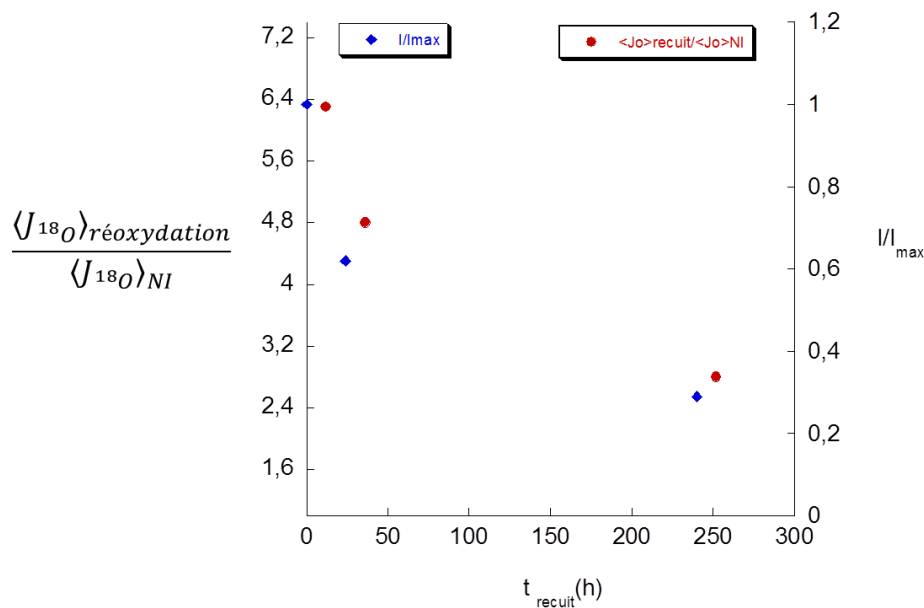


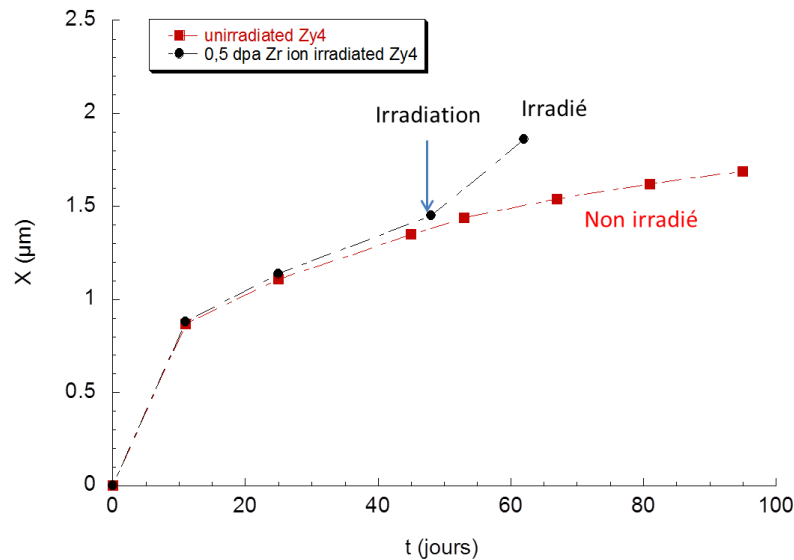
Figure 4.24 : Lien entre le rapport de l'intensité de la bande Raman à  $710\text{ cm}^{-1}$  des spectres Raman des couches d'oxyde irradiées et le rapport des flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde comparativement à celui dans une couche saine, en fonction du temps de réoxydation en conditions REP.

En conclusion, comme attendu, le flux de diffusion en  $^{18}\text{O}$  diminue lorsque la concentration des défauts d'irradiation décroît. Ces résultats étayent et confirment que les défauts se comportent apparemment comme des courts-circuits pour l'espèce diffusante.

Tableau 4.8 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, temps de recuits, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm²)	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Temps de recuit (h)	Epaisseur d'oxyde (µm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	$I/I_{\text{max}}$ de la bande à $712\text{ cm}^{-1}$ après recuit
Zircaloy-4	Non irradié					0	1,4	1	0
	Zr	1,5 + 4	$5 \cdot 10^{13} + 10^{14}$	20	0,5	0	1,4	6,3	1
						24	1,5	4,8	0,62
						240	1,8	2,8	0,29

La Figure 4.25 présente les courbes cinétiques d'un alliage Zircaloy-4 référence et avec la couche d'oxyde irradiée, après 50 jours de préoxydation, par des ions zirconium à un niveau de dommage uniforme de 0,5 dpa.



**Figure 4.25 : Courbes cinétiques d'oxydation en autoclave à 360°C d'un alliage Zircaloy-4 référence et irradié après 50 jours de préoxydation avec des ions zirconium à un niveau d'endommagement uniforme dans la couche d'oxyde de 0,5 dpa.**

Après irradiation de la couche d'oxyde, nous pouvons observer un décrochement de la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4. Comme pour l'irradiation avec les ions He, la vitesse d'oxydation est ensuite bien plus élevée durant 10 jours d'oxydation comparativement à celle du matériau référence. Malheureusement, les études ne se sont pas prolongées au-delà de 10 jours mais il est fort probable que la vitesse d'oxydation de l'alliage irradié aurait ensuite diminué pour se rapprocher de celle de l'alliage Zy4 référence comme cela a pu être constaté sur la Figure 4.21 lors de l'irradiation de la couche d'oxyde par les ions hélium.

Alors que des modifications de l'état vibrationnel de l'oxyde ont été constatées à la suite de l'endommagement nucléaire de la couche, il est important de vérifier si d'autres modifications microstructurales ou cristallines de la couche d'oxyde se produisent après irradiation.

## 4.2.6 Caractérisations fines des couches d'oxyde

### 4.2.6.1 Analyses MET

Des lames minces d'une couche d'oxyde référence et irradiée ont été prélevées par usinage FIB. Les Figure 4.26 et Figure 4.27 montrent l'état microstructural des couches d'oxyde référence et irradiée avec des ions He à un niveau d'endommagement de 0,35 dpa.

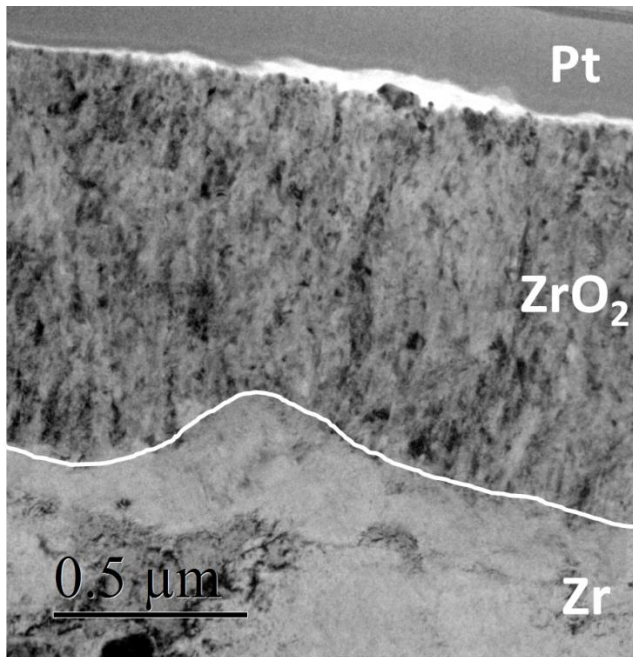


Figure 4.26 : Cliché MET de la microstructure d'une couche d'oxyde non irradiée de 1,2  $\mu\text{m}$  formée sur l'alliage Zy4.

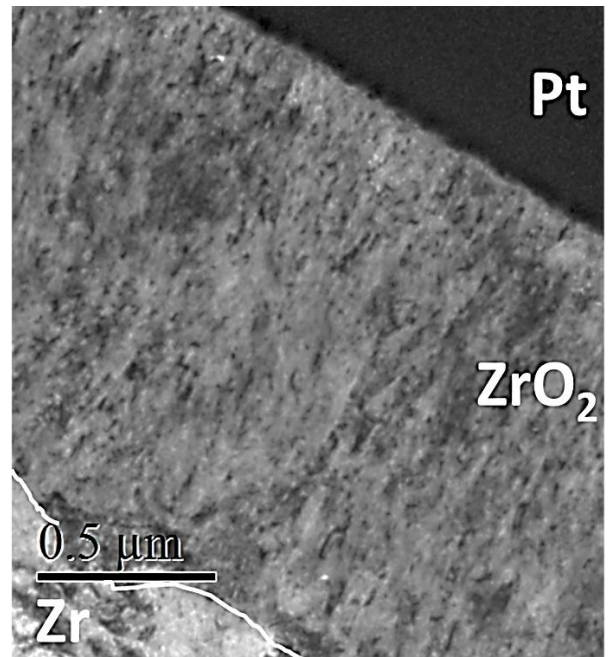


Figure 4.27 : Cliché MET de la microstructure d'une couche d'oxyde de 1,2  $\mu\text{m}$  formée sur l'alliage Zy4 et irradiée avec des ions He de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ .

Il est difficile d'observer des différences entre la microstructure de la couche d'oxyde irradiée et celle de la couche référence sur ces images. En effet, aucune fissure ou autre modification n'a pu être distinguée lors de ces analyses. Il semblerait donc que l'évolution des spectres Raman des couches d'oxydes irradiées résulte de défauts ponctuels non visibles à l'échelle submicronique.

#### 4.2.6.2 Analyses $\mu$ -DRX

Ces analyses ont été réalisées sur les échantillons d'alliage Zircaloy-4 avec la couche d'oxyde irradiée et recuite 24h. Le descriptif des différents échantillons est donné dans le Tableau 4.9.

Tableau 4.9 : Descriptif des échantillons lors des analyses  $\mu$ -DRX par rayonnement synchrotron.

Matériaux	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )	Temps d'oxydation (jours)	Temps de recuit (jour)
Zircaloy-4	Non irradié				1,4	50	0
	He	1,3	$10^{17}$	0,35	1,4	50	0
	He	1,3	$10^{17}$	0,35	1,5	50	1

La Figure 4.28 présente les diffractogrammes du centre de l'oxyde pour les différents échantillons présentés ci-dessus.

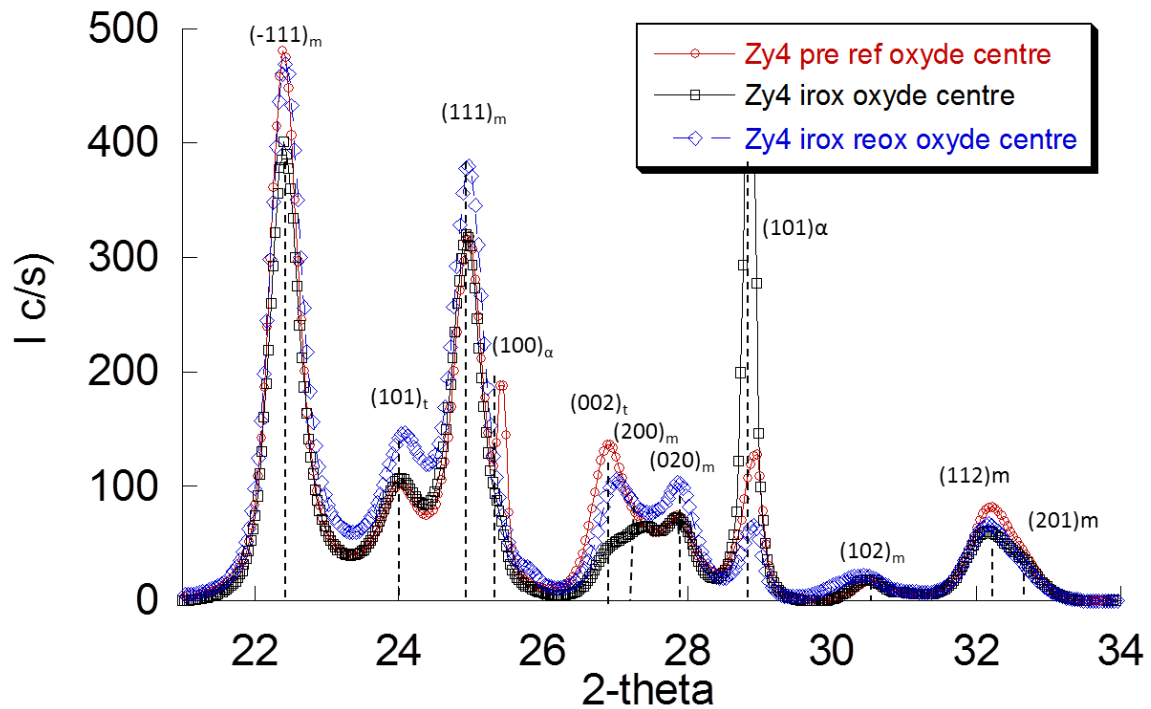


Figure 4.28 : Comparaison entre les diffractogrammes de la partie centrale de la couche d'oxyde formée sur un échantillon référence et celui d'un oxyde irradié avec des ions hélium de 1,3 MeV à  $10^{17}/\text{cm}^2$  et recuit 24h en conditions REP.

De nombreuses modifications sont localisées dans la partie 26 à 29 2-theta sur les diffractogrammes. Un focus sur cette zone d'intérêt est présenté sur la Figure 4.29.

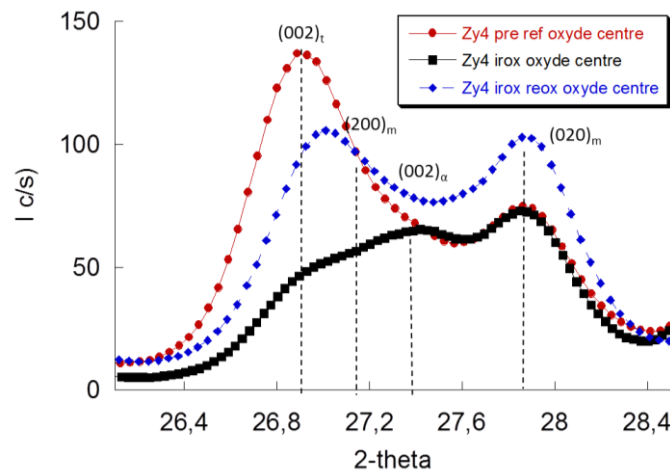


Figure 4.29 : Zoom sur la plage d'analyse 26 - 29 en 2-theta du graphique ci-dessus.

Après irradiation, une diminution de l'intensité de la raie des plans  $(-111)_m$  de la phase monoclinique et une forte réduction de l'intensité de la raie  $(002)_t$  de la phase quadratique sont observées en comparant les diffractogrammes obtenus sur la référence et l'irradié. Ensuite, l'intensité de cette raie de la phase quadratique ré-augmente mais l'angle de diffraction est légèrement plus élevé indiquant un léger accroissement de la contrainte appliquée sur cette famille de plan. De plus, les intensités des familles de plans  $(020)_m$ ,  $(101)_t$  et  $(111)_m$  sont plus élevées dans l'échantillon irradié puis réoxydé comparativement à celles dans la couche d'oxyde référence ou brut d'irradiation.

En résumé, les grains de l'oxyde irradié se réarrangent légèrement différemment lors de la phase de réoxydation, comparativement à leur structure initiale. En d'autres termes, la texture

des couches évolue légèrement entre le matériau irradié et la référence. L'oxyde semble donc garder la mémoire de l'irradiation. Cependant, il est pour le moment difficile d'attribuer, à ces modifications, les effets cinétiques observés après irradiation de l'oxyde.

Nous allons maintenant nous focaliser sur une autre problématique d'intérêt pour les industriels, il s'agit de la prise d'hydrogène par le matériau. Rappelons que la précipitation d'hydrures sous l'oxyde entraîne d'une part, une augmentation de la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4 [Bisor, 2010] et d'autre part, une diminution des propriétés mécaniques de la gaine. Le paragraphe suivant s'intéresse donc à l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse d'hydruration de l'alliage Zy4.

#### 4.2.7 Effet de l'irradiation de l'oxyde sur la vitesse d'hydruration

La Figure 4.30 représente les profils de diffusion du deutérium dans une couche d'oxyde irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  et recuite 24h, 48h et 240h. Il s'agit en réalité des mêmes expériences que celles du paragraphe 4.2.5. L'objectif est de quantifier l'évolution de la vitesse d'hydruration du matériau et de déterminer si la FHA (fraction d'hydrogène absorbée) est modifiée lorsque la couche d'oxyde d'un échantillon d'alliage Zy4 est préalablement irradiée.

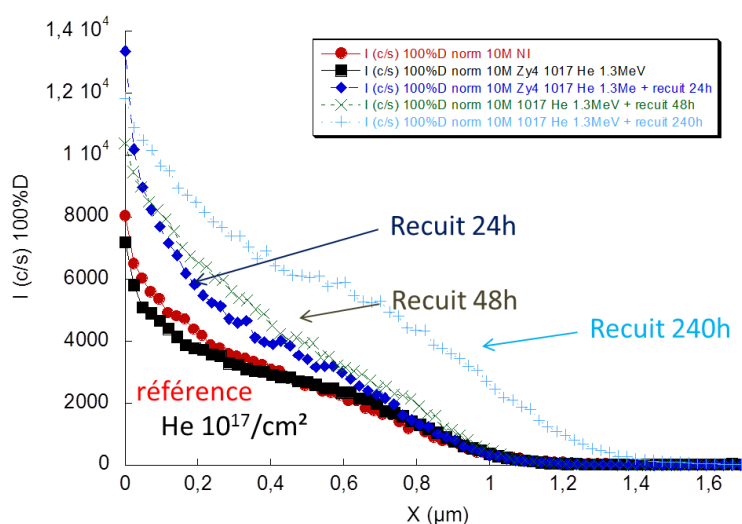


Figure 4.30 : Profils de diffusion du D après 24h d'exposition isotopique dans une couche d'oxyde référence et irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  puis recuite 24h, 48h et 240h en conditions représentatives de celles des REP.

Le profil de diffusion du deutérium après irradiation de l'oxyde est quasi-confondu avec celui du matériau vierge. Contrairement au flux de diffusion de l'oxygène, nous remarquons, de manière surprenante, une augmentation du flux de diffusion du deutérium dans l'oxyde avec le temps de recuit en conditions REP.

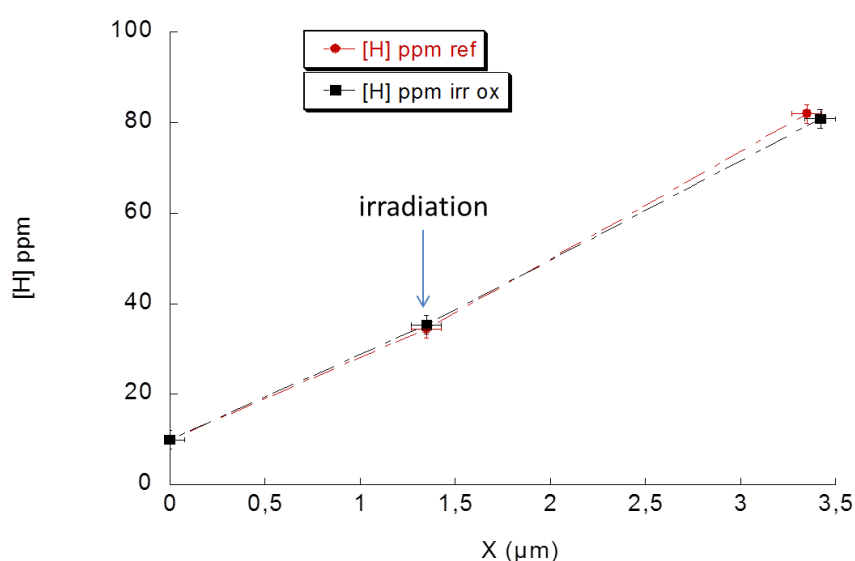
La vitesse d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde semble augmenter avec le « recuit » des défauts. On a intuitivement l'impression que la quantité de deutérium absorbé dans la couche d'oxyde croît avec l'épaisseur d'oxyde.

Pour comprendre cet étonnant résultat, la quantité d'hydrogène absorbé par le métal a été mesurée en fin d'expérimentation par des dosages par fusion. Les teneurs en hydrogène dans l'échantillon référence et irradié sont représentées en fonction de l'épaisseur d'oxyde sur la Figure 4.31.



**Tableau 4.10 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, temps de recuits, rapport des flux de diffusion de l'oxygène et du deutérium dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Temps de recuit (h)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Rapport des flux de diffusion $J(\text{D})/J_{\text{ref}}(\text{D})$
Zircaloy-4	Non irradié					0	1,4	1	1
	He	1,3	10 <sup>17</sup>	20	0,4	0	1,4	4,5	0,95
						24	1,5	3,4	1,35
						48	1,5	3,5	1,5
						240	1,7	2,3	1,4



**Figure 4.31 : Teneur en hydrogène en fonction de l'épaisseur d'oxyde dans un matériau vierge et avec une couche d'oxyde irradiée après 50 jours de préoxydation par des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de 10<sup>17</sup>/cm<sup>2</sup>.**

Du graphique de la figure 4.31 il ressort que, indépendamment de l'irradiation de la couche d'oxyde, la vitesse d'hydruration du matériau est sensiblement proportionnelle à la vitesse d'oxydation. Ce facteur de proportionnalité est inchangé après irradiation. La FHA reste donc la même et est de l'ordre de 13% d'après la formule 4.1 [Bisor, 2010].

$$FHA(\%) = 100 \cdot \frac{M_{\text{ZrO}_2} \rho_{\text{Zr}}}{M_{\text{H}_2} \rho_{\text{ZrO}_2}} \cdot 10^{-6} \cdot (H_f - H_i) \cdot \frac{e_i}{e_f} \quad (\text{Eq 4.1})$$

D'après les études de C. Bisor, le processus limitant la vitesse d'hydruration des alliages de zirconium est la diffusion de l'hydrogène dans la partie interne de l'oxyde. Le reste de l'oxyde est très perméable à l'hydrogène et ne participe pas au contrôle de ce processus d'absorption. Les profils SIMS du deutérium révèlent finalement une perméabilité accrue et une augmentation sensible du nombre de sites d'absorption de l'hydrogène dans la partie externe de l'oxyde.

#### 4.2.8 Couplage de l'effet de l'hydruration et de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4

Comme indiqué dans la revue bibliographique de ce manuscrit, l'hydruration de l'alliage Zircaloy-4 a un effet accélérateur sur la vitesse d'oxydation du matériau. Dans une démarche d'étude du couplage des effets d'hydruration et d'irradiation, et pour participer à l'explication de l'accélération de l'oxydation phase III de l'alliage Zy4 à haut taux de combustion en REP, l'expérience qui suit s'intéresse au couplage de l'effet d'un hydrure de quelques microns en surface et de l'impact de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4.

Le matériau étudié présente une phase d'hydrures de zirconium en surface de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  qui, reportée à tout le volume de l'échantillon, correspond à une concentration en hydrogène de 230 ppm massique. La couche d'oxyde préformée après 14 jours d'oxydation en conditions REP mesure 1,5  $\mu\text{m}$  environ et est ensuite irradiée avec des ions Hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ . Une exposition isotopique est ensuite réalisée pour des échantillons avec une couche d'oxyde préformée de 1,5  $\mu\text{m}$  sur un échantillon de Zy4 vierge, de Zy4 hydruré et formée sur un hydrure de zirconium puis irradiée. Les différents profils de diffusion du  $^{18}\text{O}$  sont indiqués sur la Figure 4.32.

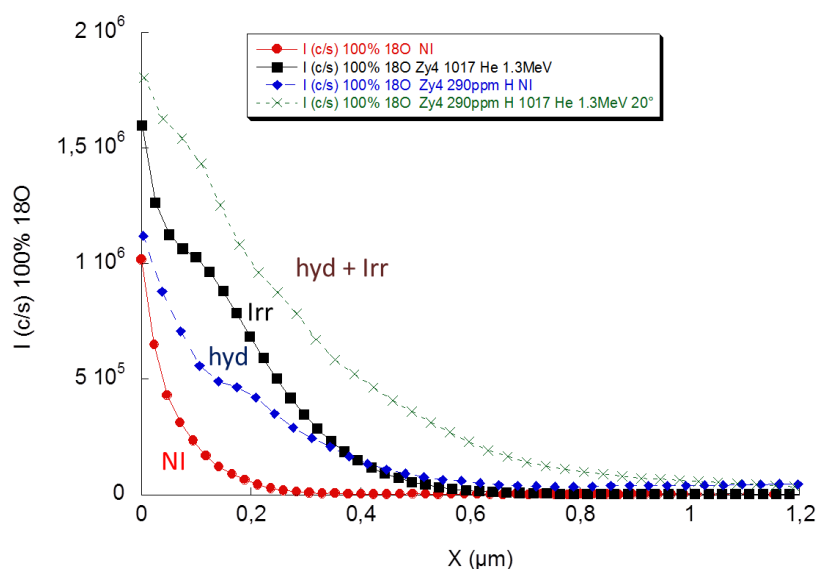


Figure 4.32 : Profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans une couche d'oxyde référence, dans une couche d'oxyde formée sur un hydrure de zirconium, dans une couche d'oxyde irradiée et dans une couche d'oxyde formée sur un hydrure de zirconium et irradiée (ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ ).

Le flux de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde formé sur un hydrure est plus important d'un facteur 3,5 comparativement à celui dans une couche d'oxyde formée sur l'alliage Zy4 référence. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature [Bisor, 2010]. Après irradiation par les ions hélium de la couche d'oxyde formée sur la phase d'hydrures de zirconium, le flux de diffusion augmente de nouveau pour atteindre un facteur d'accélération de l'ordre de 8,5 par rapport à celui dans une couche d'oxyde non irradiée formée sur l'alliage Zy4 référence. Sachant que le flux de diffusion de l'oxygène dans une couche d'oxyde irradiée dans les mêmes conditions mais formée sur l'alliage Zy4 référence est 4,5 fois plus important que celui dans une couche d'oxyde non irradiée, les effets sont vraisemblablement cumulatifs et le facteur d'accélération est très important, quasiment un facteur 10 comparativement au matériau vierge. Ce rapport des vitesses commence à se rapprocher des facteurs d'accélération observés en réacteur ( $\sim 10$ ).

**Tableau 4.11 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)
Zircaloy-4	Non irradié					1,4	1	$0,84 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,4	1,4	4,5	$3,7 \cdot 10^{-15}$
Zircaloy-4 Hydruré	Non irradié					1,5	3,5	$4,8 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,4	1,5	8,6	$8,4 \cdot 10^{-15}$

## 4.2.9 Bilan et modélisation

### 4.2.9.1 Bilan de l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zy4

L'irradiation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zy4 entraîne une augmentation non négligeable de la vitesse d'oxydation de l'alliage. Plusieurs études spécifiques réalisées dans le cadre de la quantification des effets de l'irradiation de la couche et de la compréhension du mécanisme d'oxydation de l'alliage Zy4 avec l'oxyde endommagé ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Le flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde augmente lorsque la couche d'oxyde est endommagée par des cascades de collision dues à une irradiation avec des particules chargées. Sachant que ce type d'endommagement génère théoriquement des défauts de type F [ $\text{V}_\text{o} \cdot \text{V}_\text{o} \cdot$ ], les lacunes produites par l'irradiation de l'oxyde offrent à l'oxygène des chemins de diffusion supplémentaires, au travers de ces défauts, pour migrer jusqu'à l'interface métal/oxyde. Les interactions électroniques dans l'oxyde, générant des défauts de type T [ $\text{Zr} \cdot \text{V}_\text{o} \cdot$ ] ne semblent pas avoir d'effet significatif sur la vitesse d'oxydation de l'alliage.
- Le niveau d'endommagement à l'interface métal / oxyde induit principalement une augmentation de la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$ . En revanche, l'augmentation de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans la couche d'oxyde irradiée, comparativement à celle dans une couche d'oxyde non irradiée résulte majoritairement du niveau d'endommagement nucléaire dans le bulk de l'oxyde. Cet accroissement de la profondeur de pénétration révèle un coefficient de diffusion apparent de l'oxygène sensiblement plus élevé dans la couche irradiée et plus spécifiquement une énergie de migration plus faible.
- Nous avons établi un lien entre la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4 avec la couche d'oxyde endommagée et l'intensité de deux bandes Raman caractéristiques des défauts d'irradiation.
- Nous avons ensuite déterminé que l'irradiation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zy4 entraîne une augmentation de la prise d'hydrogène proportionnellement à l'augmentation de la vitesse d'oxydation. En bref, la FHA demeure inchangée et reste de l'ordre de 13% c'est-à-dire que 13% de l'hydrogène mis en jeu lors du processus de dissociation des molécules d'eau en surface est intégré dans le métal, une valeur identique à celle obtenue lors de la corrosion de l'alliage Zy4 sain.
- Dans une démarche de la quantification de l'accélération dite de « phase III », nous avons couplé les effets de l'irradiation de la couche d'oxyde et de l'hydruration sur la vitesse

d'oxydation de l'alliage Zy4. Les effets cumulés de l'irradiation de l'oxyde et de l'hydruration sur la vitesse d'oxydation se traduisent par un facteur d'accélération de l'ordre de 9 dans ces conditions d'irradiation / d'hydruration comparativement à la vitesse d'oxydation d'un alliage Zy4 référence.

#### 4.2.9.2 Discussion

Les analyses par spectroscopie Raman *in-situ* sous irradiation ionique d'une couche d'oxyde formée sur un alliage de zirconium ont montré que les modifications sur les spectres Raman résultent des interactions nucléaires entre l'ion et la cible. Elles se manifestent principalement par l'apparition de deux nouvelles bandes de vibration à 260 et 710  $\text{cm}^{-1}$  et leur intensité croît avec le niveau d'endommagement ce qui signifie que l'intensité de ces nouvelles bandes vibrationnelles croît avec la concentration en défauts dans la couche d'oxyde. Sachant que ces interactions génèrent des défauts de type F [ $\text{V}_\text{o}\cdot\text{V}_\text{o}\cdot\text{I}$ ] dans la zircone cubique monocristalline [Costantini, 2013], et qu'il n'existe pas de moyen expérimental efficace pour vérifier si ces défauts sont identiques dans les couches d'oxydes majoritairement monocliniques et polycristallines formées sur les alliages de zirconium, nous supposons que ces défauts sont similaires et impliquent des lacunes d'oxygène produites par irradiation de la couche d'oxyde.

D'autre part, nous avons déterminé que les défauts étaient relativement résistants en conditions REP [Costantini, 2013]. Au cours de cette étude, il a été observé que ces défauts, pour un endommagement balistique initial de 0,3-0,4 dpa (aux ions He), disparaissaient après trois semaines en conditions REP. Compte tenu des conditions d'irradiation en réacteur, il faut compter environ 7 semaines pour atteindre ce niveau d'endommagement ( $\sim 0,4$  dpa). Il est donc probable que la vitesse de recuit des défauts soit supérieure à la vitesse de leur production si nos estimations sont justes.

Il serait donc intéressant, maintenant, d'analyser par spectroscopie Raman des couches d'oxyde irradiées en réacteur pour confirmer ou infirmer l'absence de signature des défauts d'irradiation dans les oxydes formés dans ces conditions.

Il pourrait également être intéressant, dans une démarche de compréhension des modifications sur les spectres Raman des couches d'oxyde irradiées, d'effectuer des simulations par dynamique moléculaire d'un oxyde référence et endommagé par des cascades de déplacement. Il est en effet théoriquement possible, connaissant les défauts d'irradiation [Costantini, 2013], de simuler les spectres Raman pour déterminer les modes de vibration relatifs aux défauts.

Remarque : certaines modifications sur les spectres Raman comme l'accroissement de l'intensité de la bande à 150  $\text{cm}^{-1}$  et l'émergence de la bande à 260  $\text{cm}^{-1}$  se situent à des nombres d'ondes équivalents à des modes de vibration de la phase quadratique de la zircone. Cependant, aucune transformation de phase n'est observée que ce soit par DRX classique ou  $\mu$ -DRX par rayonnement synchrotron. Les défauts d'irradiation dans la zircone modifient les modes vibrationnels de la couche d'oxyde, induisent des modes de vibration sensiblement similaires à ceux de la phase quadratique et exaltent ou amplifient certaines bandes.

Pour revenir sur l'explication de l'augmentation du flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde irradiée, deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette accélération de la vitesse d'oxydation :

- Les joints de grains de l'oxyde sont endommagés par l'irradiation. Cet endommagement peut se traduire par une « érosion » locale du joint et *in fine* une épaisseur de joint de grains plus large. Cette hypothèse implique une augmentation de la fraction volumique de joint qui peut expliquer l'accroissement de concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$ . De plus, l'irradiation peut modifier l'arrangement atomique local dans le joint, en l'amorphisant par exemple,

induire une réduction sensible de l'énergie de migration et donc une augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche irradiée. Pour vérification, il faudrait étudier l'état des joints de grains après irradiation par MET puis analyser la concentration locale en oxygène  $^{18}\text{O}$  dans les joints de grains par Sonde Atomique Tomographique (SAT). Cependant, le lien entre la concentration en défauts dans la couche, analysée par spectroscopie Raman, et l'augmentation de la vitesse d'oxydation de l'alliage ne conforte pas cette hypothèse. En effet, il est peu probable que les analyses par spectroscopie Raman nous renseignent sur l'état des joints de grains dans l'oxyde.

- La deuxième hypothèse envisagée part du principe que l'oxygène emprunte les défauts lacunaires, générés par l'irradiation, présents dans le volume de l'oxyde comme chemins de diffusion supplémentaires pour accéder à l'interface métal/oxyde. Cette hypothèse est compatible avec l'augmentation de la concentration superficielle et du coefficient de diffusion en  $^{18}\text{O}$ . Cet accroissement du coefficient de diffusion implique une diminution marquée de l'énergie de migration via ce type de défauts comparativement à celle dans les joints de grains.

#### 4.2.9.3 Modélisation cinétique

Dans le cadre de cette modélisation, nous allons partir de la deuxième hypothèse émise précédemment. La mise en équation s'inspire implicitement des travaux de Hart et de ceux de Smeltzer. [Smeltzer, 1961] [Hart 1957]

Dans ce modèle, nous allons considérer que l'évolution de la concentration en défauts dans l'oxyde est donnée par la variation du rapport des intensités des bandes Raman. Les défauts sont rapidement recuits pendant les 24 premières heures en conditions REP puis leur concentration décroît plus lentement jusqu'à leur disparition après 23 jours de réoxydation. De ce fait, nous allons donc envisager la formation de deux types de défauts ayant des cinétiques d'annihilation propres. Nous considérons également que la vitesse d'annihilation de chaque défaut suit une cinétique du premier ordre. Cette hypothèse conduit à une loi d'annihilation des défauts régie par l'équation (Eq. 4.2).

$$g(t) = \left( \frac{I(t)}{I(t=0)} \right)_v = f_{d1}^{\circ} \cdot e^{(-k_v^1 t)} + f_{d2}^{\circ} \cdot e^{(-k_v^2 t)} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

où  $g(t)$  est la fraction de défauts dans l'oxyde rapportée à la quantité initiale,  $I(t)$ ,  $I(t=0)$  sont les intensités des bandes Raman à  $t$  et à  $t = 0$ ,  $f_{d1}^{\circ}$  et  $f_{d2}^{\circ}$  les fractions initiales des défauts et  $k_v^1$  et  $k_v^2$  les constantes cinétiques de recuit de chaque type de défaut.

Cette loi a été utilisée pour décrire l'évolution du rapport des intensités des bandes de vibration en fonction du temps de réoxydation. La Figure 4.33 présente, dans le cas de l'irradiation avec les ions He de 1,3 MeV à  $10^{17}\text{He}/\text{cm}^2$ , les rapports d'intensités des bandes Raman (comparées au maximum de l'intensité de la bande juste après irradiation) et les courbes ajustées avec l'équation (Eq. 4.2). Les paramètres d'ajustement sont indiqués sur le graphique pour les bandes à 260 et  $710\text{ cm}^{-1}$ .

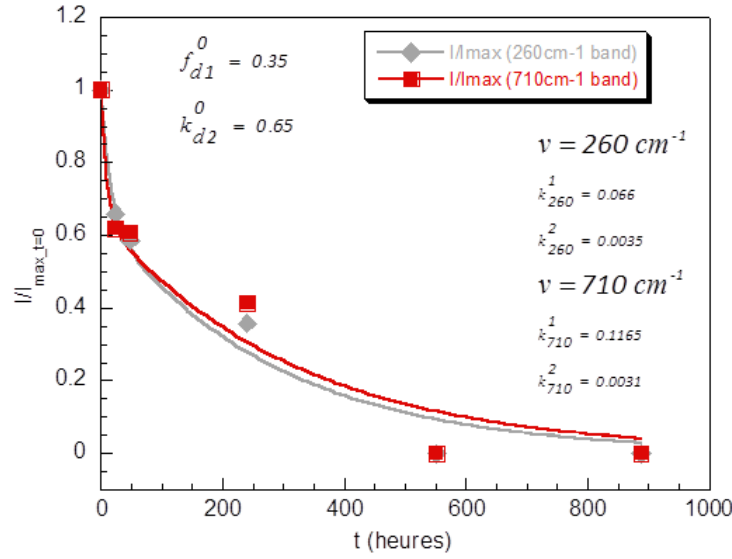


Figure 4.33 : Evolution du rapport de l'intensité de la bande Raman à 260 et 710  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps de recuit ainsi que leur courbe de tendance respective suivant l'équation 4.2.

Ensuite, si l'irradiation ionique génère des chemins de diffusion de l'oxygène supplémentaires dans l'oxyde, nous pouvons écrire le flux de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde sous la forme :

$$J_{\phi}(t) = J_{NI}(t) + J_d(t) \quad (\text{Eq.4.3})$$

où  $J_{\phi}(t)$  est le flux de l'oxygène pour le matériau irradié en fonction du temps en conditions REP après irradiation,  $J_{NI}(t)$  est le flux de l'oxygène dans le matériau non irradié et  $J_d(t)$  est le flux de l'oxygène à travers les défauts d'irradiation.

Le flux de diffusion de l'oxygène dans le matériau non irradié peut s'écrire sous la forme :

$$J_{NI}(t) = D_v \frac{C_{vi} - C_{ve}}{e_{ox}(t)} \cong D_v \frac{C_{vi}}{e_{ox}(t)} = D_o \frac{C_o}{e_{ox}(t)} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

avec  $C_{vi}$  et  $C_{ve}$  représentent respectivement la concentration en lacunes d'oxygène à l'interface interne et externe,  $D_v$  le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène dans l'oxyde,  $D_o$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde,  $C_o$  la concentration en oxygène dans l'oxyde et  $e_{ox}(t)$  l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps.

Le mécanisme de diffusion de l'oxygène étant principalement à travers les joints de grains de l'oxyde, le flux dans le matériau non irradié peut également s'écrire sous la forme :

$$J_{NI}(t) = f_{gb} D_{gb} \frac{C_o}{e_{ox}(t)} \quad (\text{Eq.4.5})$$

où  $f_{gb}$  correspond à la fraction volumique de joint de grain dans l'oxyde et  $D_{gb}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les joints de grains.

Pour sa part, le flux de diffusion à travers les défauts peut s'écrire, en fonction de la densité de défauts, sous la forme :

$$J_d(t) = f_d(t) D_d \frac{C_o}{e_{\phi}(t)} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Avec  $f_{gb}$  la fraction de défauts dans l'oxyde et  $D_d$  le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers ces défauts.

Comme mentionné précédemment, la fraction de défaut est proportionnelle à l'évolution du rapport de l'intensité des nouvelles bandes de vibration à 260 et 710  $\text{cm}^{-1}$  et peut être décrite suivant l'équation 4.7 :

$$\frac{f_d(t)}{f_d(0)} = \frac{I(t)}{I(0)} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

où  $f_d(0)$  est la concentration initiale des défauts juste après irradiation de l'oxyde,  $I(t)$  est l'intensité de la bande Raman à 710 et 260  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps de réoxydation et  $I(0)$  est l'intensité des bandes Raman juste après irradiation. Le rapport entre les flux de diffusion du  $^{18}\text{O}$  du matériau irradié et de la référence est calculé avec l'équation 4.8 :

$$\frac{J_\phi(t)}{J_{NI}(t)} = I + \frac{e_{ox}}{e_\phi} \frac{f_d(0)D_d}{f_{gb}D_{gb}} \frac{I(t)}{I(0)} = I + A \frac{I(t)}{I(0)} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

où  $A$  est une constante.

La constante  $A$  est estimée en extrapolant le rapport des flux à  $t$  égal 0. Elle vaut en l'occurrence 4,5 dans le cas de l'irradiation avec les ions He à un niveau d'endommagement de 0,35 dpa et 6,3 dans le cas de l'irradiation avec les ions Zr à un niveau d'endommagement de 0,5 dpa. Finalement, l'équation 4.9 décrit la variation du flux de l'oxygène en fonction du temps de réoxydation (recuit) :

$$\frac{\langle J_\phi(t) \rangle}{\langle J_{NI} \rangle} = I + A \frac{I(t)}{I(0)} = I + A \left( f_{d1}^\circ e^{(-k_v^1 t)} + f_{d2}^\circ e^{(-k_v^2 t)} \right) \quad (\text{Eq. 4.9})$$

En réinjectant dans l'équation 4.9 les lois cinétiques d'annihilation des défauts obtenus précédemment (cf. Figure 4.33), il est possible de simuler les rapports de flux expérimentaux avec cette loi comme l'illustre la Figure 4.34.

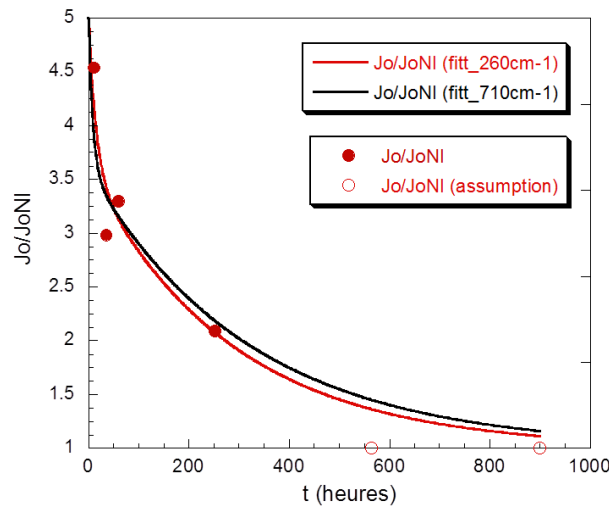


Figure 4.34 : Rapports des flux de diffusion moyen dans la couche d'oxyde irradiée comparés à celui dans une couche d'oxyde référence en fonction du temps de recuit en conditions REP et les rapports calculés suivant l'équation 4.8 en utilisant la loi cinétique de recuit des défauts de l'équation 4.2.



Nous allons enfin vérifier que la loi précédente permet également de décrire les cinétiques d'oxydation déduites des prises de masse. L'évolution de l'épaisseur du matériau irradié (Eq. 4.10) est calculée en tenant compte de la phase de pré-oxydation puis celle après irradiation en injectant à la vitesse du matériau référence le facteur d'accélération issu de l'équation 4.9 :

$$e_{\varphi}(t) = \int_{\varepsilon}^t \left( \frac{de_{\varphi}}{dt} \right) dt = \int_{\varepsilon}^{t_{preox}} \left( \frac{de_{ox}}{dt} \right) dt + \int_{t_{preox}}^t \left( \frac{de_{\varphi}}{dt} \right) dt$$

$$= e_{ox}(t_{preox}) + \int_{t_{preox}}^t \left( \frac{de_{ox}(t)}{dt} \right) \left( 1 + A \frac{I(t - t_{preox})}{I(0)} \right) dt \quad (\text{Eq 4.10})$$

Les points expérimentaux et les courbes simulées sont indiqués sur la Figure 4.35.

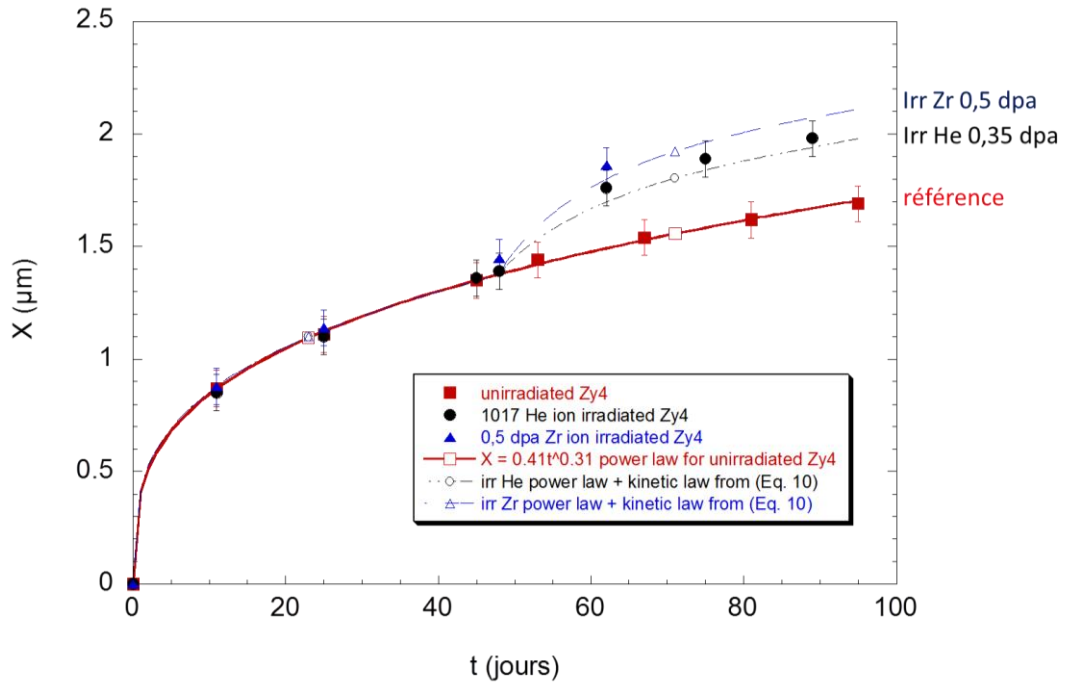


Figure 4.35 : Cinétique d'oxydation de l'alliage Zy4 avec et sans irradiation. La courbe rouge est un fit avec une loi puissance pour le matériau non irradié. Les courbes noire et bleue sont déduites de l'intégration de l'équation 4.10 respectivement dans le cas de l'irradiation avec les ions He (0,35 dpa) et Zr (0,5 dpa).

La courbe cinétique simulée déduite du modèle développé précédemment permet clairement de décrire de manière satisfaisante la cinétique d'oxydation après irradiation que ce soient aux ions He ou aux ions Zr.

Pour résumer, cette étude montre que les défauts introduits par les interactions nucléaires des particules dans l'oxyde augmentent la vitesse d'oxydation de l'alliage et cette accélération de la vitesse d'oxydation est liée à la concentration en défauts mesurée par spectroscopie Raman.

Brièvement, concernant l'hydruration, la vitesse de prise d'hydrogène par le matériau est plus élevée lorsque la couche d'oxyde est irradiée. L'augmentation de la vitesse d'hydruration est, de plus, proportionnelle à celle de l'oxydation. Ainsi, aucune modification de la FHA n'est

observée lorsque la couche d'oxyde est irradiée et elle reste de l'ordre de 13% d'hydrogène absorbé par le matériau qu'il soit irradié ou non. Cette conclusion est d'ailleurs conforme au comportement de l'alliage Zy4 dans le cœur des REP. [Bossis, 2005]

Par la suite, nous allons nous intéresser à l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la corrosion du second alliage utilisé aujourd'hui comme gainage combustible dans les réacteurs français, l'alliage M5®.

### 4.3 Alliage M5®

Comme pour l'alliage Zy4, nous allons tout d'abord déterminer quel type d'interaction de la particule dans l'oxyde entraîne une modification de la vitesse d'oxydation de l'alliage M5®.

#### 4.3.1 Influence du type d'endommagement sur l'oxydation de l'alliage M5®

La Figure 4.36 indique les profils de diffusion du  $^{18}\text{O}$  après exposition isotopique de 24h dans des couches d'oxyde irradiées avec des ions He de 1,3 MeV à  $10^{17}/\text{cm}^2$ , des électrons de 2,5 MeV à  $10^{19}/\text{cm}^2$  et avec des ions Zr de 1,5 et 4 MeV respectivement à une fluence de  $5 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}$ . Les irradiations avec les électrons et les ions hélium déposent la même dose par interactions électroniques dans l'oxyde alors que les irradiations avec les ions zirconium et hélium déposent sensiblement la même dose par interactions nucléaires. Comme pour l'alliage Zy4, par comparaison deux à deux, nous déterminerons quel type d'interaction entraîne des modifications significatives de la vitesse d'oxydation de l'alliage M5®.

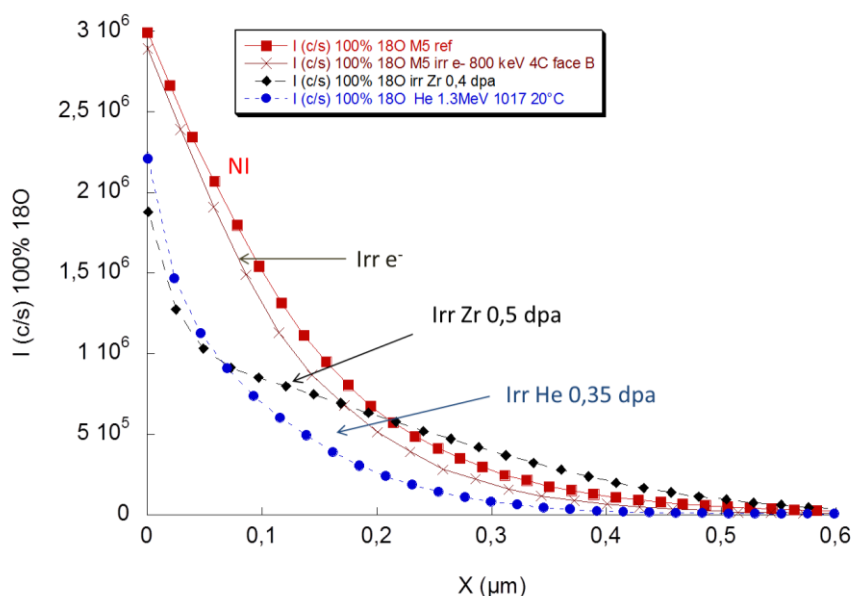


Figure 4.36 : Profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans une couche d'oxyde référence et irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ , avec des ions zirconium de 1,5 et 4 MeV respectivement à une fluence de  $5 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}/\text{cm}^2$  et avec des électrons de 2,5 MeV à une fluence de  $10^{19}/\text{cm}^2$ .

Tout d'abord, l'irradiation avec les électrons n'engendre pas de modification sensible du flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde. Il semblerait donc que les interactions électroniques aient très peu d'influence sur le flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde et donc sur la vitesse d'oxydation de l'alliage. Ensuite, comme pour l'alliage Zy4, les

interactions nucléaires entre la particule et l'oxyde entraînent des modifications du flux de diffusion dans la couche d'oxyde. Mais, contrairement au cas précédent et conformément aux études antérieures [Tupin, 2015], le flux de diffusion est plus faible dans les couches d'oxyde endommagées balistiquement i. e. irradiées aux ions He et Zr. La diminution du flux de diffusion résulte principalement d'une diminution de la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$ . En revanche, les profils indiquent une augmentation de la profondeur de pénétration et donc un coefficient de diffusion de l'oxygène plus important comparativement à celui dans une couche d'oxyde non irradiée. De plus, le flux de diffusion est plus important dans la couche d'oxyde irradiée avec les ions zirconium comparativement à celui dans la couche d'oxyde irradiée avec les ions hélium. Cette différence s'explique certainement, d'après les calculs TRIM, par un niveau d'endommagement nucléaire plus élevé dans le premier cas. La Figure 4.37 confirme cette information et montre en effet que l'intensité de la bande Raman à 260 et 710  $\text{cm}^{-1}$  est plus importante pour la couche d'oxyde irradiée avec les ions zirconium comparativement à celle pour la couche irradiée avec les ions He. Ce constat révèle une concentration en défaut dans l'oxyde plus importante dans ce premier cas.

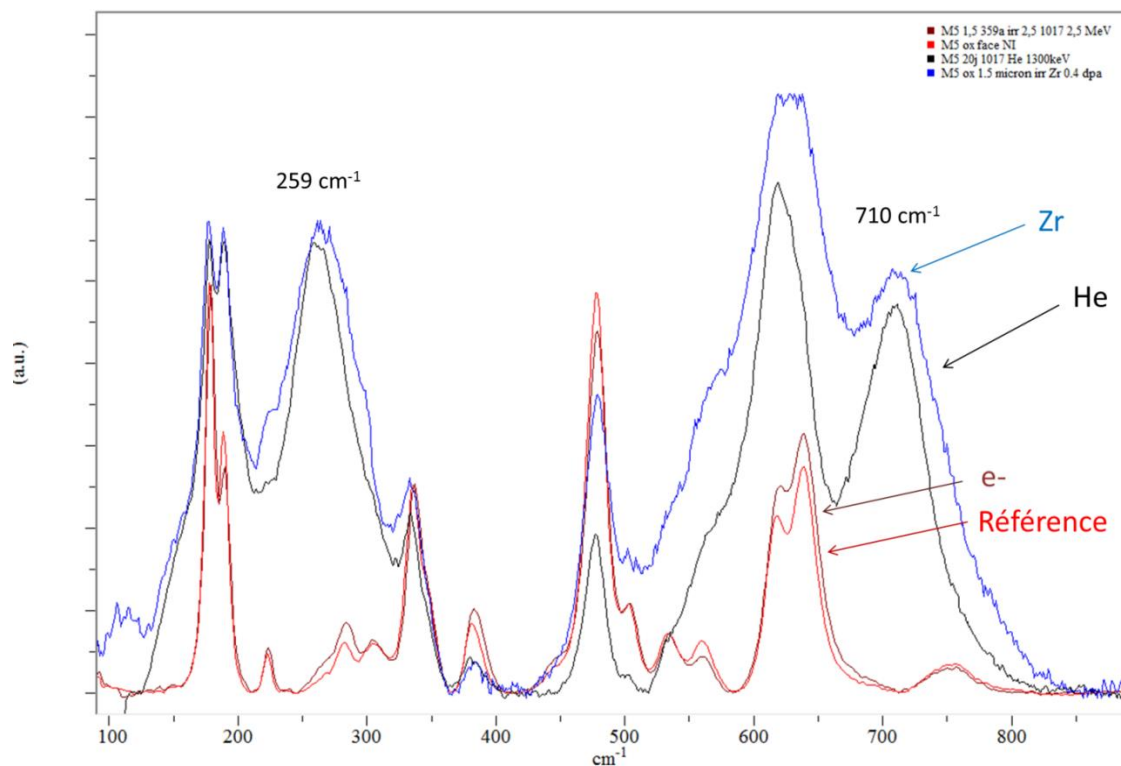


Figure 4.37 : Spectres Raman des couches d'oxyde référence et irradiées avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ , avec des ions zirconium de 1,5 et 4 MeV respectivement à une fluence de  $5 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}/\text{cm}^2$  et avec des électrons de 2,5 MeV à une fluence de  $10^{19}/\text{cm}^2$ .

En résumé, l'endommagement nucléaire de la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5® entraîne une diminution du flux moyen et donc de la vitesse d'oxydation du matériau malgré la présence des défauts de type F.

Tableau 4.12 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/ $\text{cm}^2$ )	Température (°C)	Dose (dpa)	$S_e$ (eV/ $\text{nm}^3$ )	Epaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
M5®	Non irradié						1,4	1	$1,1 \cdot 10^{-15}$
	e⁻	2,5	$10^{19}$	20	0	$6 \cdot 10^{18}$	1,4	0,98	$1 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	$6 \cdot 10^{18}$	1,4	0,56	$1,3 \cdot 10^{-15}$
	Zr	1,5 + 4	$5 \cdot 10^{13} + 10^{14}$	20	0,5	$2 \cdot 10^{17}$	1,4	0,86	$5 \cdot 10^{-15}$

### 4.3.2 Influence du niveau d'endommagement de la couche sur l'oxydation de l'alliage M5®

Le dommage balistique des ions dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5® diminue le flux de diffusion de l'oxygène. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet de la fluence d'irradiation sur ce flux.

Pour cela, une exposition isotopique a été réalisée sur deux matériaux avec des couches d'oxyde irradiées uniformément avec des ions He de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{16}$  et  $10^{17}/\text{cm}^2$ .

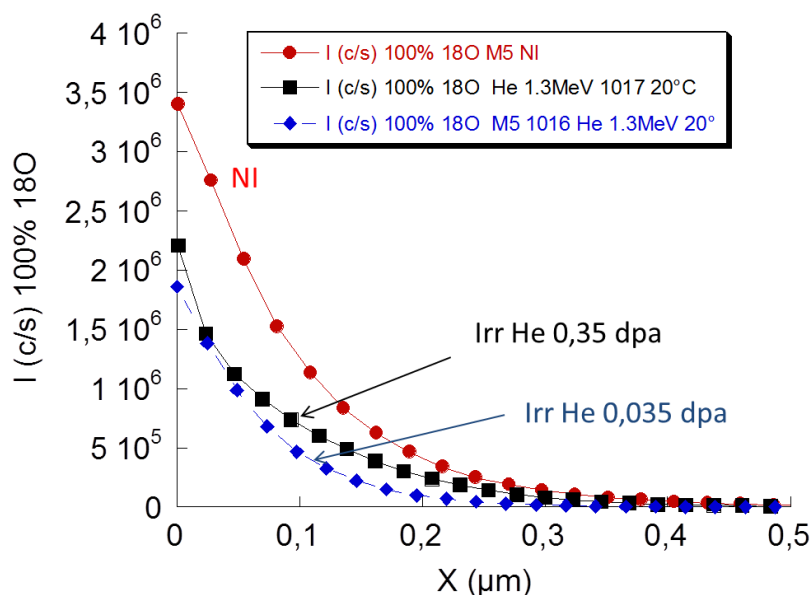


Figure 4.38 : Profil de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans des couches d'oxyde irradiées par des ions hélium de 1.3 MeV à une fluence de  $10^{17}$  et  $10^{16}/\text{cm}^2$ .

Les profils de diffusion de l'oxygène 18 présentés sur la Figure 4.38 révèlent une nouvelle fois qu'après irradiation de la couche d'oxyde, le flux de diffusion de l'oxygène 18 a diminué comparativement à celui dans une couche d'oxyde non irradiée. Le flux de diffusion dans l'oxyde le plus endommagé est plus important que celui dans la couche d'oxyde irradiée avec un niveau d'endommagement plus faible. En particulier, le coefficient de diffusion de l'oxygène est plus élevé dans le matériau irradié à la plus haute fluence. Comme l'indique les spectres Raman de la Figure 4.39, la quantité de défauts induits par les interactions nucléaires dans la couche d'oxyde est plus importante dans la couche d'oxyde irradiée à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  comparativement à celle dans une couche d'oxyde irradiée à une fluence de  $10^{16}\text{He}/\text{cm}^2$ .

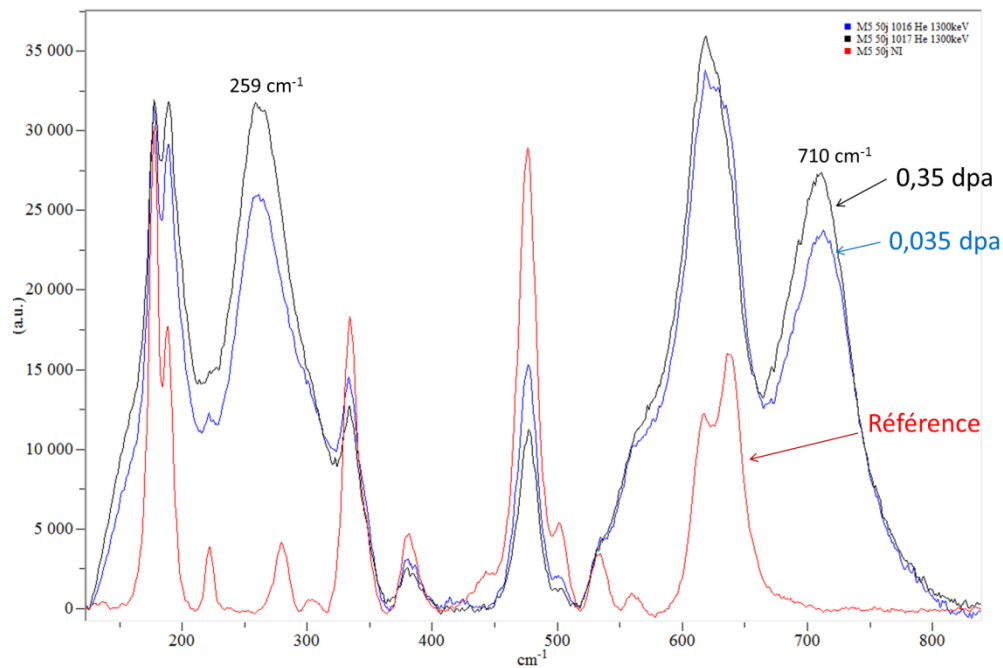


Figure 4.39 : Spectres Raman des couches d'oxyde référence et irradiées avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{16}$  et  $10^{17}/\text{cm}^2$ .

Les cascades de collision dans l'oxyde induisent une diminution du flux de diffusion dans l'oxyde au travers de la réduction sensible de la concentration superficielle en oxygène 18. D'après les conclusions précédentes, au-delà d'un niveau d'endommagement pour l'instant inconnu, le flux de diffusion ré-augmente et le coefficient de diffusion de l'oxygène croît significativement. Vraisemblablement, il existe deux phénomènes compétitifs qui influent sur la vitesse. Le premier diminue la concentration superficielle ce qui traduit une réduction de la vitesse d'intégration de l'oxygène dans l'oxyde ou une modification de l'équilibre à cette interface. Le deuxième lié probablement à la production des défauts lacunaires de type F et engendre une augmentation de la profondeur de pénétration et donc du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde comme nous avons pu l'observer sur l'alliage Zy4.

Tableau 4.13 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)
M5®	Non irradié					1,4	1	$1,1 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	1,4	0,56	$1,3 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{16}$	20	0,035	1,4	0,39	$0,6 \cdot 10^{-15}$

#### 4.3.3 Mécanisme d'oxydation de l'alliage M5® avec la couche d'oxyde irradiée

Pour étudier le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde, qu'il soit irradié ou non, une exposition isotopique de 17 jours a été réalisée sur des oxydes préformés de 1,5 μm. La Figure 4.40 décrit la fraction de  $^{18}\text{O}$  par rapport à  $^{16}\text{O}$  dans une couche d'oxyde référence et irradiée

uniformément avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  après 17 jours d'exposition isotopique.

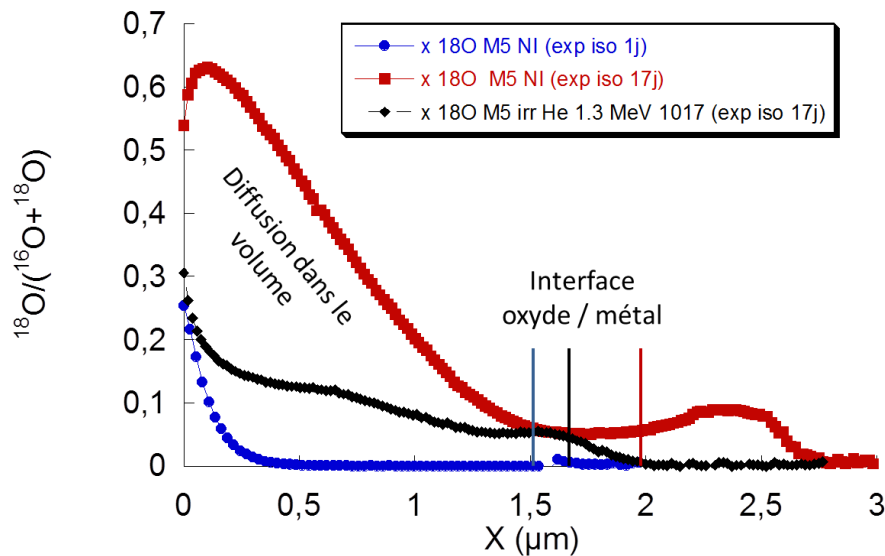


Figure 4.40 : Fraction de  $^{18}\text{O}$  par rapport à  $^{16}\text{O}$ , après 17 jours d'exposition isotopique, dans un oxyde référence et irradié avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ . La fraction de  $^{18}\text{O}$  par rapport à  $^{16}\text{O}$  dans un oxyde référence après 1j d'exposition isotopique est également indiquée sur la figure. L'épaisseur d'oxyde était initialement de 1,5  $\mu\text{m}$  avant exposition isotopique.

Après 17 jours d'exposition isotopique, nous pouvons remarquer que la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$  avoisine les 65% de l'oxygène totale dans l'oxyde référence. Ce résultat a déjà été observé dans les travaux de thèse de C. Bisor et Y. Dali. Ce résultat indique, théoriquement, qu'une part non négligeable de l'oxygène a diffusé dans le volume des grains de l'oxyde. De plus, l'accumulation de l'oxygène 18 au-delà de l'interface métal / oxyde traduit le fait qu'une partie de l'oxygène diffuse également à travers des courts-circuits tels que les joints de grains de l'oxyde pour *in fine* oxyder le métal. Après irradiation de la couche d'oxyde, la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$  est toujours nettement plus faible dans le matériau irradié. Le processus de diffusion volumique dans la partie externe de l'oxyde semble inhibé dans ce cas. De ce fait, le flux de diffusion est plus faible et diminué d'un facteur 3 par rapport à celui dans une couche d'oxyde non irradiée après les 17 jours d'exposition isotopique.

En outre, eu égard au gradient de concentration en oxygène 18 dans la partie externe, l'oxydation de l'alliage M5<sup>®</sup> semble limitée par l'étape de diffusion mixte (volume-joint de grains de l'oxygène dans la partie externe de l'oxyde [Dali, 2007]. Après endommagement par interactions nucléaires, la diffusion volumique dans les grains semble fortement réduite ce qui diminue *in fine* sensiblement le flux de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et donc, la vitesse d'oxydation du matériau. Une autre interprétation serait liée à la réduction de la vitesse d'intégration de l'oxygène dans l'oxyde à l'interface externe qui limiterait l'incorporation de l'oxygène et donc sa concentration en surface.

Tableau 4.14 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons et rapport des flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Temps d'exposition isotopique (jours)	Epaisseur d'oxyde après exposition (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$
M5 <sup>®</sup>	Non irradié					17	2	1
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	17	1,7	0,32

#### 4.3.4 Recombinaison des défauts lors de l'irradiation

Dans le cœur des REP, le gainage combustible est irradié en permanence à 320°C. Il est aussi important d'estimer la recombinaison des défauts générés dans la couche d'oxyde au cours de cette irradiation perpétuelle. Nous avons donc irradié des couches d'oxyde avec des ions He de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ , respectivement, à 20°C et 320°C. Les profils de diffusion de l'oxygène 18 sont comparés sur la Figure 4.41.

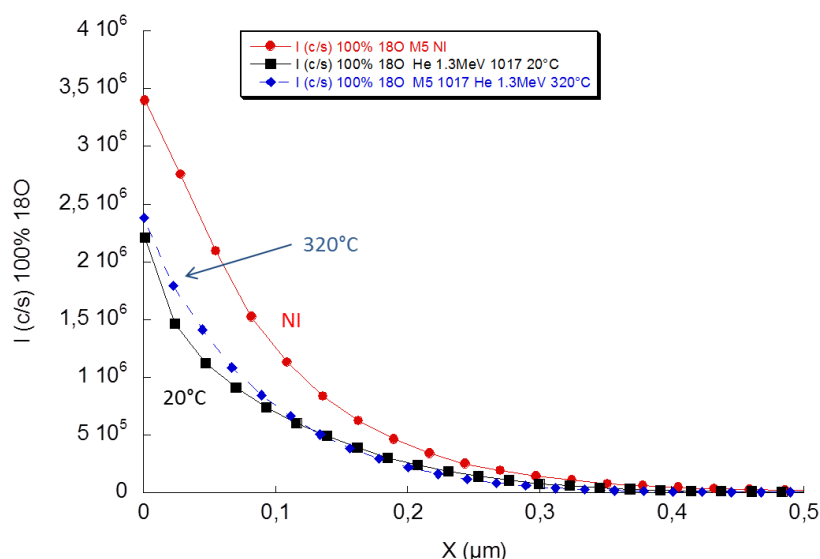


Figure 4.41 : Profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans une couche d'oxyde référence et irradiée à température ambiante et à 320°C avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ . Durée de l'irradiation : 3h30.

Le flux de diffusion de  $^{18}\text{O}$  est légèrement plus élevé dans l'oxyde irradié à 320°C comparativement à celui dans l'oxyde irradié à température ambiante. Le flux est seulement accru de 10% environ et se situe à la limite de l'incertitude des mesures SIMS ( $\sim 10\%$  de la valeur). Ce résultat révèle qu'une très faible partie des défauts à l'origine de la décélération se sont recombinés lors de l'irradiation en température.

Tableau 4.15 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/ $\text{cm}^2$ )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Epaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
M5®	Non irradié					1,4	1	$1,1 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	1,4	0,46	$1,3 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	320	0,35	1,4	0,56	$0,9 \cdot 10^{-15}$

En outre, l'irradiation à 320°C produit sensiblement les mêmes effets que l'irradiation à température ambiante, à savoir, une réduction du flux de diffusion dans l'oxyde. Il est donc probable que l'influence bénéfique de l'irradiation sur le flux de diffusion de l'oxygène joue un rôle dans le cœur des réacteurs.

Cependant, il importe maintenant d'estimer, comme précédemment, la capacité de résistance de ces défauts en conditions REP ou des conséquences de l'irradiation à long terme.



### 4.3.5 Effet à long terme des défauts d'irradiation dans la couche d'oxyde sur l'oxydation de l'alliage M5®

#### 4.3.5.1 Irradiation avec les ions He

Pour cela, une couche d'oxyde est irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ . L'échantillon est ensuite réoxydé en condition REP sous  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Une exposition isotopique de 24 heures a été effectuée dans certains cas pour évaluer le flux de diffusion. La Figure 4.42 décrit les spectres Raman d'une couche d'oxyde irradiée et « recuite » à différents temps en conditions REP. La Figure 4.43 montre les profils de diffusion de l'oxygène 18 après une exposition isotopique de 24 heures réalisée sur l'échantillon ré-oxydé un jour.

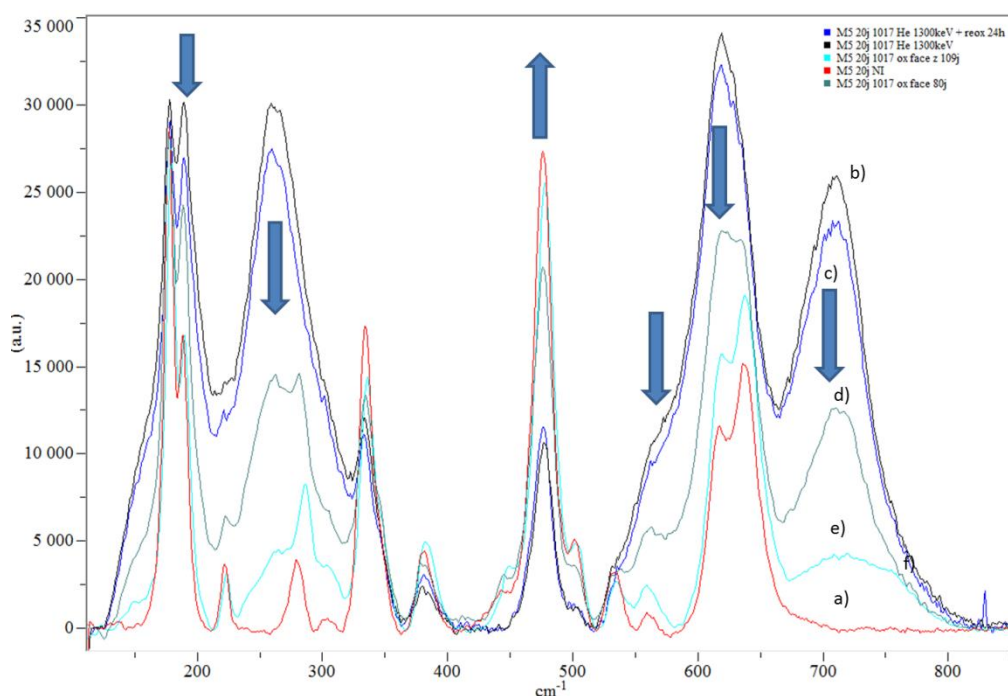


Figure 4.42 : Spectres Raman lors des analyses des couches d'oxyde a) référence et b) irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  puis recuites c) 24 h, d) 80 jours et e) 100 jours en conditions représentatives de celles des REP.

Après 24h de recuit, nous avons, comme pour l'alliage Zy4, une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des défauts dus à l'endommagement nucléaire dans la couche d'oxyde ce qui indique qu'une partie des défauts ont été recuits après 24h en conditions REP. De plus, après 100 jours de réoxydation, la présence des défauts d'irradiation dans la couche d'oxyde est toujours détectée sur les spectres Raman. Ils sont donc nettement plus résistants dans ce domaine de température que ceux induits par l'irradiation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zy4. Rappelons en effet que la durée de vie des défauts dans la couche formée sur ce matériau n'excède pas 23 jours en conditions REP.

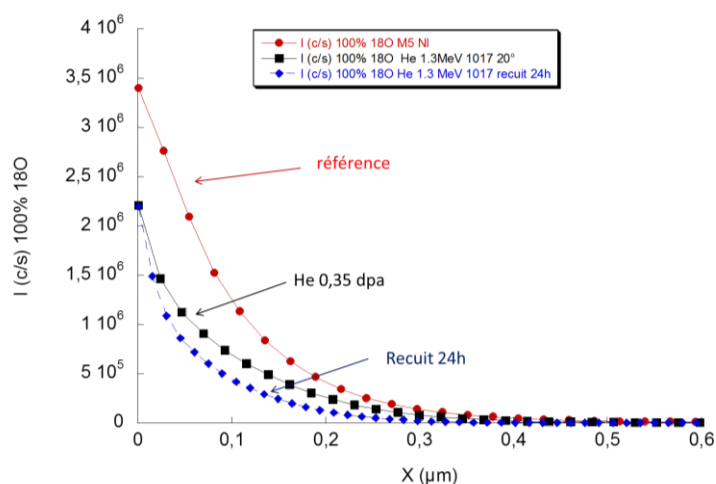


Figure 4.43 : Profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  après une exposition isotopique effectuée dans des couches d'oxyde référence et irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  et recuite 24h en conditions représentatives de celles des REP.

Pour ce qui est de l'évolution du flux, le flux de diffusion de l'oxygène après 24 h de réoxydation baisse de nouveau comparativement à celui dans la couche d'oxyde brut d'irradiation. Plus spécifiquement, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde diminue alors que la concentration superficielle reste inchangée. Les courbes cinétiques présentées sur la Figure 4.44 confirment que la vitesse d'oxydation de l'alliage M5<sup>®</sup> avec la couche d'oxyde endommagée est bien plus faible comparativement à la vitesse d'oxydation de l'alliage vierge.

Tableau 4.16 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, temps de recuits, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Temps de recuit (h)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)
M5 <sup>®</sup>	Non irradié					0	1,4	1	$1,1 \cdot 10^{-15}$
	He	1,3	$10^{17}$	20	0,35	0	1,4	0,56	$1,3 \cdot 10^{-15}$
						24	1,5	0,39	$0,8 \cdot 10^{-15}$

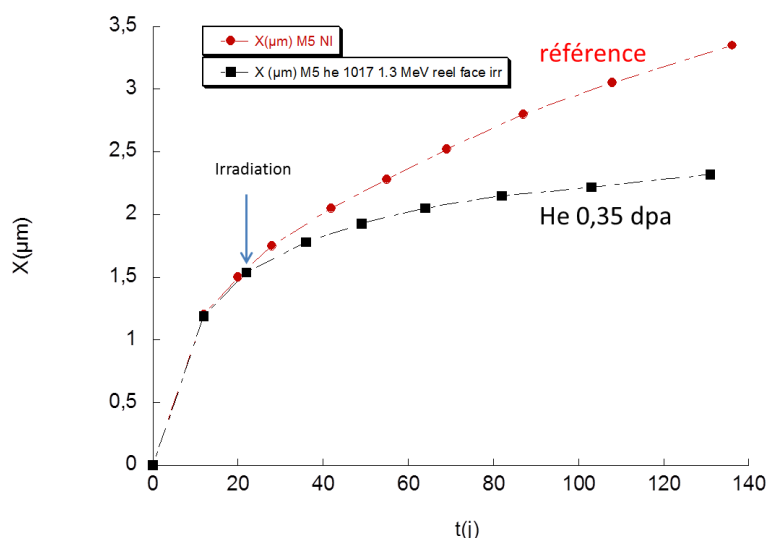
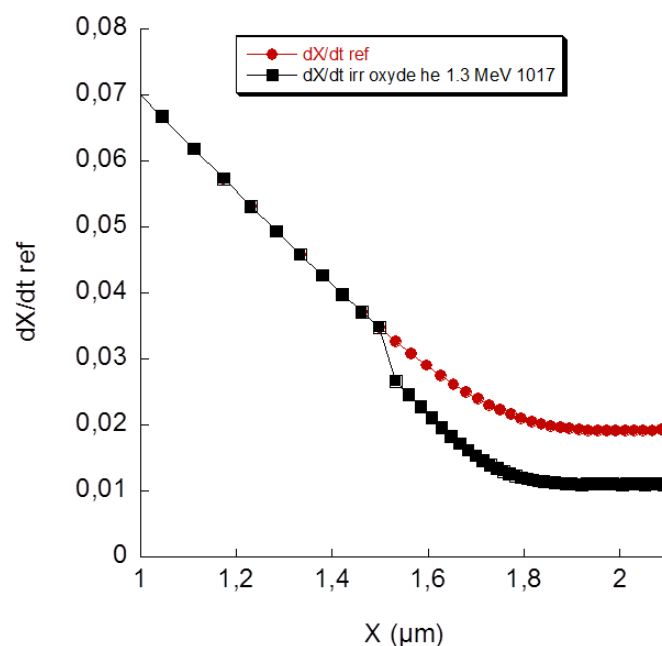


Figure 4.44 : Courbes cinétiques d'oxydation en autoclave à 360°C d'un alliage M5 référence et irradié après 50 jours de préoxydation avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ .

De plus, alors que le recuit des défauts d'irradiation est mis en évidence sur les spectres Raman, la vitesse d'oxydation du matériau avec la couche d'oxyde irradiée ne semble pas rejoindre celle du matériau vierge même après 100 jours, l'écart semble même de plus en plus conséquent. La Figure 4.45 montre, outre cet aspect, l'accroissement de l'écart de vitesse entre le vierge et l'irradié en particulier pendant les quinze premiers jours après l'irradiation (jusqu'à 1,8  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 4.45 : Vitesse d'oxydation de l'alliage M5® référence et avec la couche d'oxyde irradiée par des ions hélium de 1.3 MeV à  $10^{17}/\text{cm}^2$  en fonction de l'épaisseur d'oxyde.**

En résumé, l'évolution de la vitesse d'oxydation indiquée sur la Figure 4.45 confirme, à long terme, les résultats cinétiques déduits des profils SIMS. En effet, ceux-ci ont mis en évidence que pendant les premières 24 heures de réoxydation, le flux diminue encore alors qu'en parallèle les défauts sont « recuits » comme l'indiquent les spectres Raman de la Figure 4.42.

#### 4.3.5.2 Irradiation avec les ions Zr

Une expérience similaire a été réalisée en irradiant la couche d'oxyde avec des ions Zr à un niveau d'endommagement de 0,5 dpa. Comme pour l'expérience précédente, les matériaux sont recuits 24h et 240h en conditions REP avant d'être exposés sous  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  pendant 24h. La Figure 4.46 décrit les spectres Raman pour les différents matériaux recuits avant exposition isotopique.

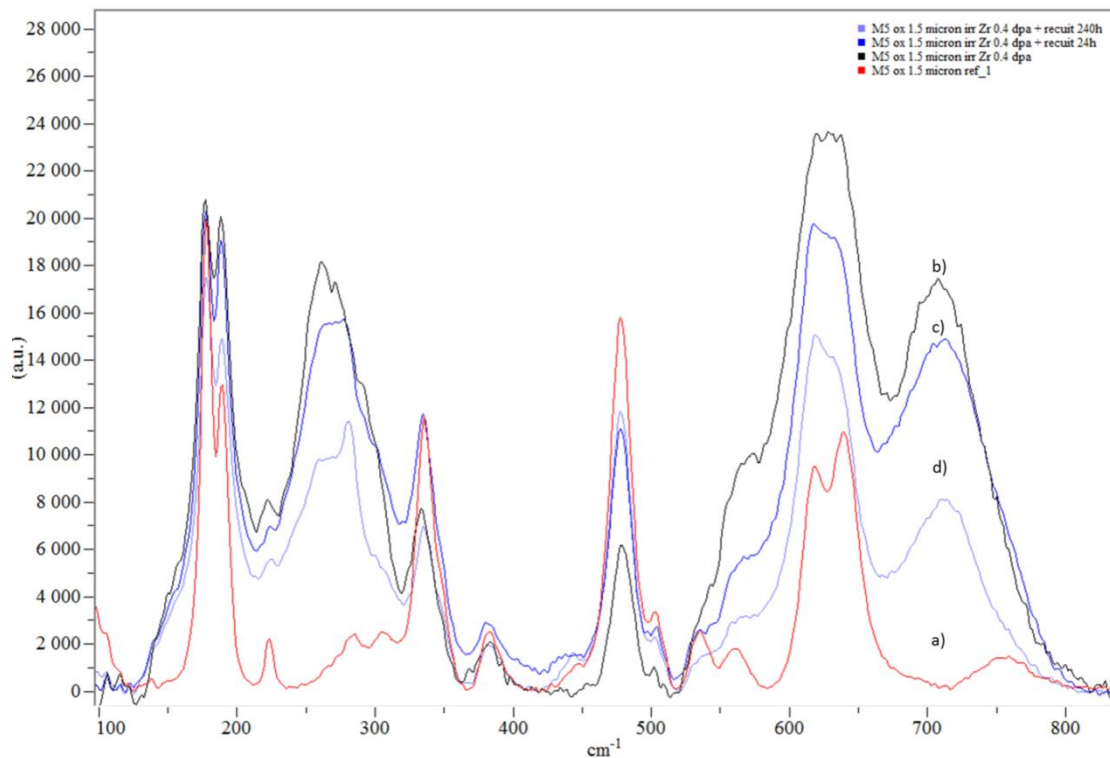


Figure 4.46 : Spectres Raman lors des analyses des couches d'oxyde a) référence et b) irradiée avec des ions zirconium à un niveau d'endommagement de 0,5 dpa puis recuites c) 24 h et d) 240h en conditions représentatives de celles des REP.

Comme pour l'irradiation de la couche d'oxyde avec les ions He, nous avons une décroissance de la concentration en défauts lors de l'oxydation des échantillons. En effet, La diminution de l'intensité de la bande à  $710\text{ cm}^{-1}$  indique que les défauts sont progressivement recuits. La Figure 4.47 indique les profils de  $^{18}\text{O}$  après exposition isotopique.

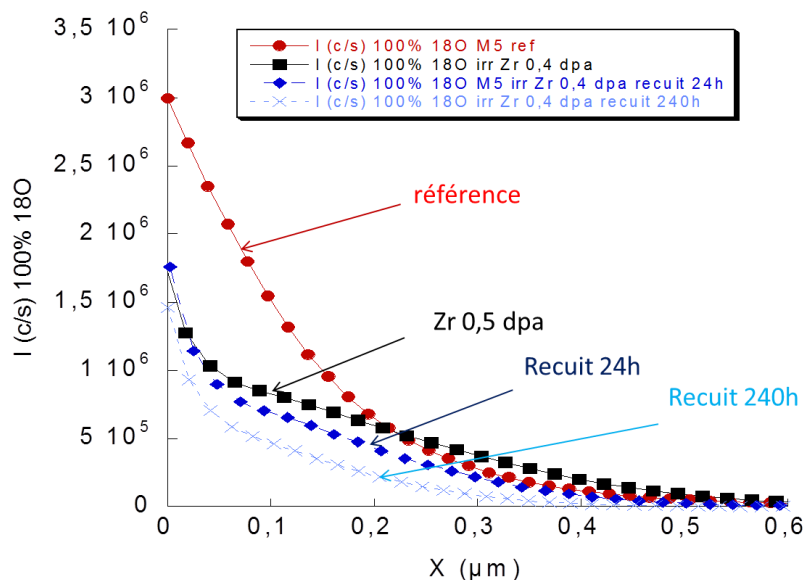


Figure 4.47 : Profils de diffusion du  $^{18}\text{O}$  après une exposition isotopique effectuée dans des couches d'oxyde référence et irradiée avec des ions zirconium à un niveau d'endommagement uniforme de 0,5 dpa puis recuites 24h et 240h en conditions représentatives de celles des REP.

Comme indiqué précédemment, une diminution de la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$  et du flux de diffusion de l'oxygène est observée après irradiation de la couche. En revanche, contrairement au cas précédent, le coefficient de diffusion augmente sensiblement. Après 24h de réoxydation, alors que les défauts s'annihilent, le flux de diffusion continue de diminuer et de s'éloigner de celui dans la couche d'oxyde référence (la concentration superficielle restant

toujours inchangée). Principalement, c'est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche qui diminue avec le temps de réoxydation en conditions REP. Le recuit des défauts de type F observé sur les spectres Raman pourrait expliquer cette diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène. Par ailleurs, le flux de diffusion de l'oxygène continue à diminuer après 240h de recuit pour atteindre certainement un minimum une fois les défauts totalement recuits.

Ces résultats confirment que nous avons deux phénomènes compétitifs. Le premier entraîne une diminution importante de la concentration superficielle et du flux de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Le phénomène à l'origine de cette réduction est opérant même à faible niveau d'endommagement (~0,03 dpa). Le second entraînerait quant à lui, une augmentation du coefficient de diffusion et du flux au-delà de 0,1 dpa et serait certainement lié aux défauts de type F dans la couche comme nous avons pu le constater dans le cas de l'alliage Zy4.

**Tableau 4.17 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, temps de recuits, rapport des flux de diffusion et coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Temps de recuit (h)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)
M5	Non irradié					0	1,5	1	$1,1 \cdot 10^{-15}$
	Zr	1,5 + 4	$5 \cdot 10^{13} + 10^{14}$	20	0,5	0	1,5	0,86	$5 \cdot 10^{-15}$
						24	1,5	0,62	$4,1 \cdot 10^{-15}$
						240	1,6	0,39	$3,2 \cdot 10^{-15}$

Nous savons que les défauts de type F ne sont pas visibles par MET. Cependant, pour ce qui est du second phénomène, nous allons étudier pas MET et μ-DRX si d'autres modifications microstructurales ou cristallines de la couche d'oxyde se produisent après irradiation.

### 4.3.6 Caractérisations fines des couches d'oxyde

#### 4.3.6.1 Imagerie MET de la couche d'oxyde irradiée

Dans le but de trouver une explication de la modification du flux de diffusion dans la couche d'oxyde, des analyses par MET ont été réalisées sur des oxydes irradiés et réoxydés. Les clichés MET présentés sur les Figure 4.48, Figure 4.49 et Figure 4.50 mettent en évidence, dans une couche d'oxyde non irradiée, des précipités oxydés, contenant du niobium, à l'état amorphes. Nous pouvons remarquer qu'ils sont peu nombreux et relativement espacés dans la couche d'oxyde.



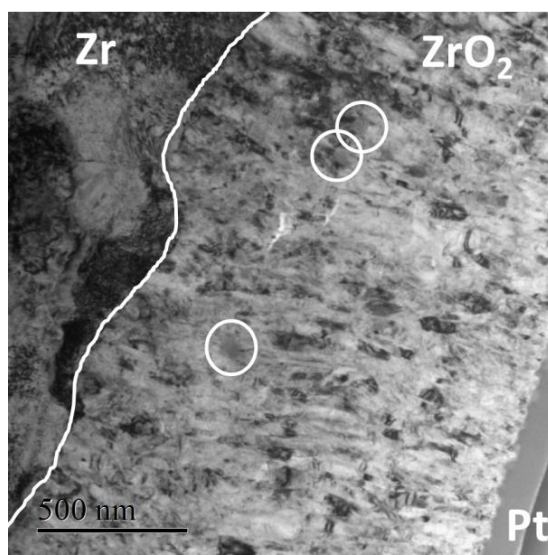


Figure 4.48 : Cliché MET de la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5<sup>®</sup> non irradiée avec la présence de trois précipités oxydés.

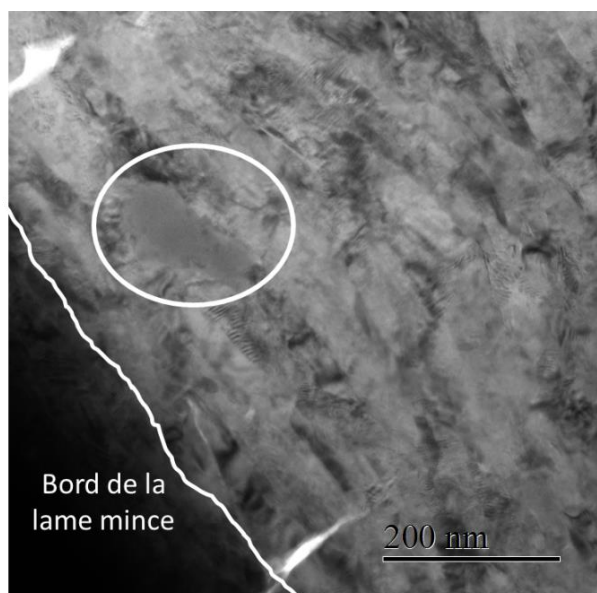


Figure 4.49 : Cliché MET de la couche d'oxyde référence avec la présence d'un précipité Nb oxydé et amorphe.

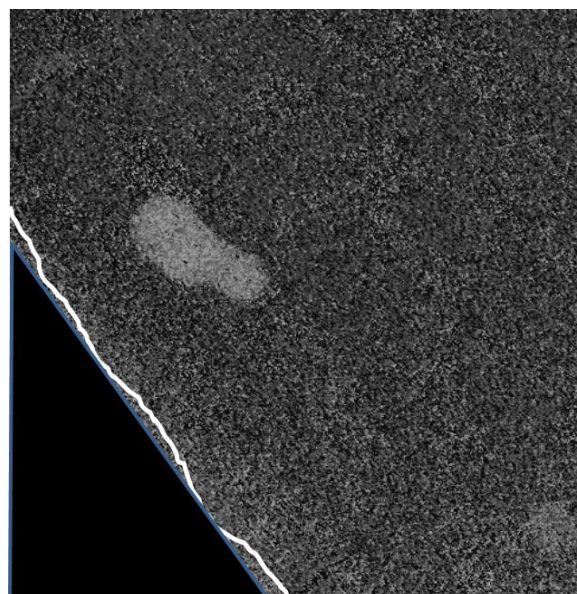


Figure 4.50 : Répartition qualitative du niobium dans la zone représentée sur la figure 4.49.

La Figure 4.51 montre la microstructure de la couche d'oxyde irradiée par les ions He et recuite 24 heures en conditions REP. De prime abord, aucune différence notable n'est observée entre les deux oxydes. Cependant, les Figure 4.52 et Figure 4.53 présentent localement des zones très enrichies en Nb.

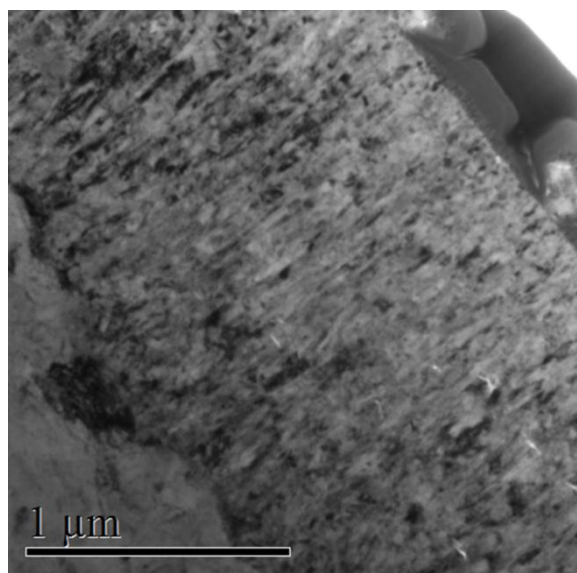


Figure 4.51 : Cliché MET de la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5® et irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à  $10^{17}/\text{cm}^2$  et recuite 24h en conditions REP.

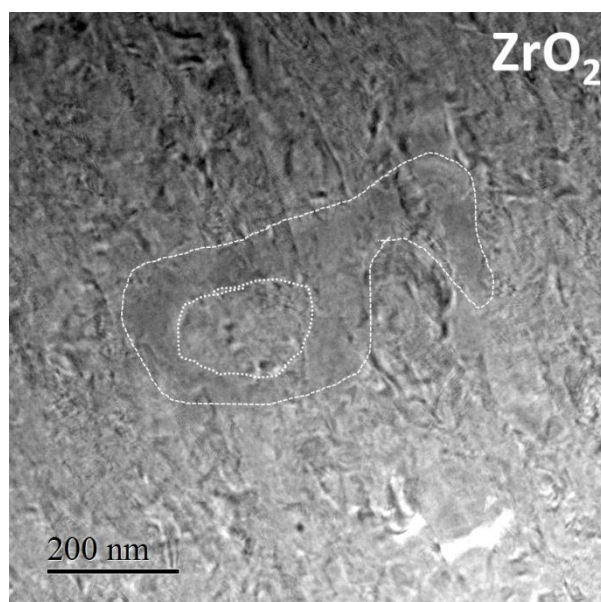


Figure 4.52 : Cliché MET de la couche d'oxyde irradiée par des ions He de 1,3 MeV à  $10^{17}/\text{cm}^2$  et recuite 24h en conditions REP avec la présence d'une concentration anormale de précipités Nb oxydés et amorphes.

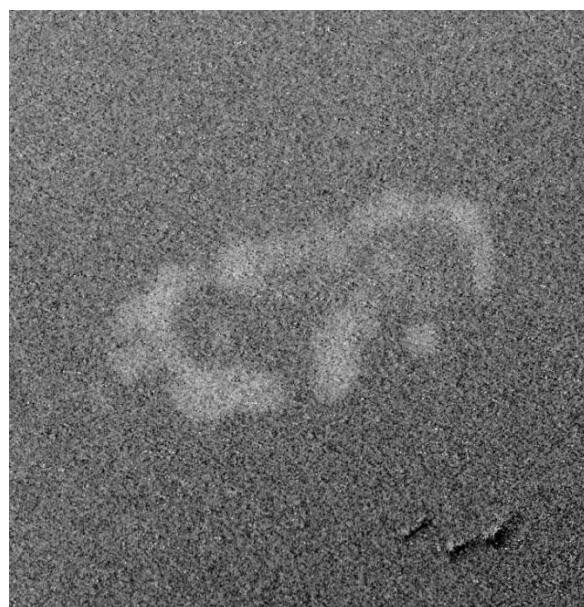


Figure 4.53 : Répartition qualitative du niobium dans la zone représentée sur la figure 4.52.

Plusieurs zones enrichies en niobium analogues à celle décrite sur la Figure 4.52 ont été observées dans la couche d'oxyde irradiée. Il est envisageable pour expliquer la présence de ces zones que les défauts induits par les cascades de déplacements pourraient favoriser la démixtion du niobium en solution solide sursaturée dans la zircone pour des raisons thermodynamiques.

En tout, 3 zones similaires ont été analysées sur la lame mince. Ces analyses demanderaient des études complémentaires mais il est envisageable que la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde soit diminuée par la formation de ces zones enrichies en Nb. Cette baisse de la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde pourrait expliquer, en partie, la diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage.



Remarque : Ces résultats rejoignent ceux concernant l'effet de l'irradiation de la matrice métallique par les protons en température qui génèrent des aiguilles de  $\beta$ -Nb. En effet, indirectement, la concentration en niobium en solution solide dans le métal irradié étant diminuée, la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde s'en trouve donc également réduite comparativement à celle dans le matériau non irradié. De plus, les effets observés sur la corrosion de l'alliage sont relativement similaires.

Comme évoqué dans la littérature et le chapitre 3, la modification de la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde est un paramètre influent sur la concentration en niobium à la surface de la couche. En émettant l'hypothèse que, d'après les analyses MET, nous modifions la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde lors de l'irradiation, les analyses XPS suivantes ont pour objet d'étudier si nous retrouvons également ce lien.

#### 4.3.6.2 XPS

La quantification du niobium à la surface des oxydes a été effectuée en moyennant cinq analyses sur des zones différentes de l'échantillon. Les analyses XPS de l'oxyde formé sur l'alliage M5<sup>®</sup> irradié avec les protons en température ont révélé une diminution de la concentration superficielle en niobium à la surface de l'oxyde (cf. 3.2.1.5). Les résultats de ces analyses exposées dans le Tableau 4.18 révèlent une réduction de l'ordre de 40% de la concentration superficielle de niobium sur l'échantillon irradié à 0,35 dpa par des ions He puis réoxydé 24 heures. D'après le modèle développé dans la thèse de Y. Dali, le niobium ségrégué à la surface de l'oxyde proviendrait du niobium en solution solide. [Dali, 2007]

**Tableau 4.18 : Concentration en niobium à la surface de l'oxyde référence et irradié par des ions He à 0,35 dpa puis recuit 24h en conditions REP.**

Matériau	Ion	Energie (keV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Temps d'oxydation (jours)	Nombre de scans	%atomique de niobium en surface
M5 <sup>®</sup>	Non irradié					3,2	140	5	4,5
	He	1,3	10 <sup>17</sup>	20	0,35	2	130	5	2,8

Si le niobium ségrégué en surface provient effectivement du niobium en solution solide dans l'oxyde, cette diminution indique, sous cette hypothèse, une réduction de cette teneur en solution solide. Cette conclusion est compatible et cohérente avec la présence de zones enrichies en niobium dans l'oxyde observées sur les clichés MET.

#### 4.3.6.3 Micro-diffraction des rayons X

L'expérience a été effectuée pour l'oxyde irradié par des ions He de 1,3 MeV à une fluence de 10<sup>17</sup>/cm<sup>2</sup> formé sur l'alliage M5<sup>®</sup> et recuit. Le descriptif des échantillons est résumé dans le Tableau 4.19.

Tableau 4.19 : Descriptif des échantillons lors des analyses  $\mu$ -DRX par rayonnement synchrotron.

Matériaux	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Dose (dpa)	Epaisseur d'oxyde ( $\mu$ m)	Temps d'oxydation (jours)	Temps de recuit (jours)
M5®	Non irradié				1,5	20	0
	He	1,3	10 <sup>17</sup>	0,35	1,5	20	0
	He	1,3	10 <sup>17</sup>	0,35	1,5	20	1

La Figure 4.54 présente les diffractogrammes du centre de l'oxyde pour les différents échantillons présentés ci-dessus.

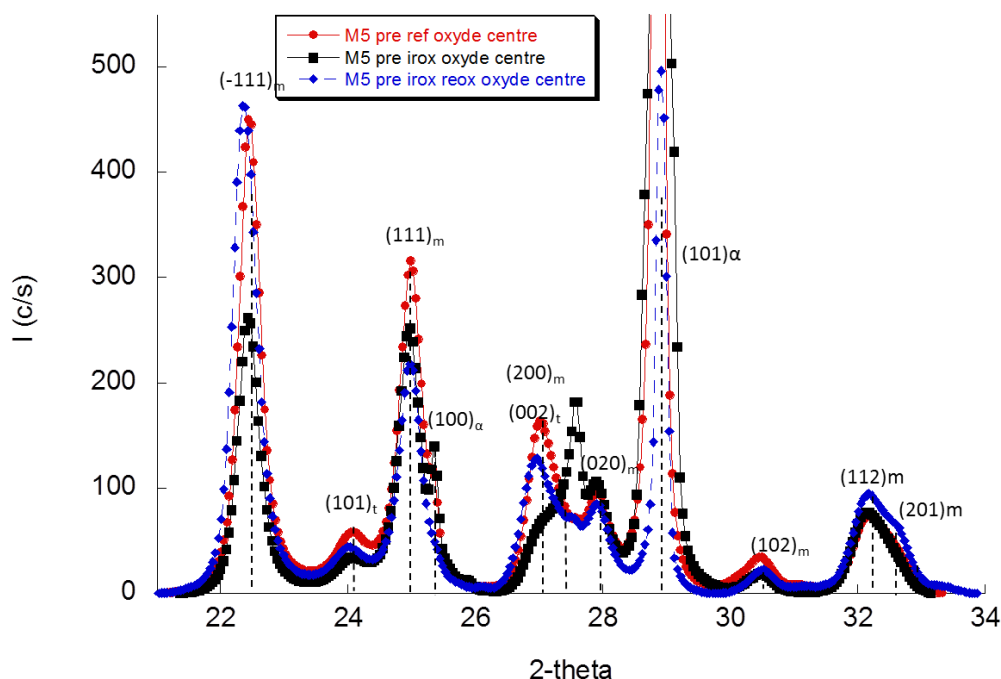


Figure 4.54 : Comparaison entre les diffractogrammes de la partie centrale de la couche d'oxyde formée sur un échantillon référence et celui d'un oxyde irradié avec des ions hélium de 1,3 MeV à 10<sup>17</sup>/cm<sup>2</sup> et recuit 24h en conditions REP.

D'après la Figure 4.54, les intensités des raies (-111) et (111) de la phase monoclinique et celle de la (002)<sub>t</sub> sont nettement diminuées après irradiation. Après réoxydation, la (-111)<sub>m</sub> et la (002)<sub>t</sub> croissent significativement et retrouvent des niveaux d'intensité assez proche de ceux du matériau non irradié. Néanmoins, les Figure 4.55 et Figure 4.56 montrent clairement un décalage vers les petits angles en 2-theta de ces deux raies de diffraction. Cette évolution traduit, d'après l'équation 3.2, une diminution de l'ordre de 30% des contraintes de compression sur ces plans particuliers.

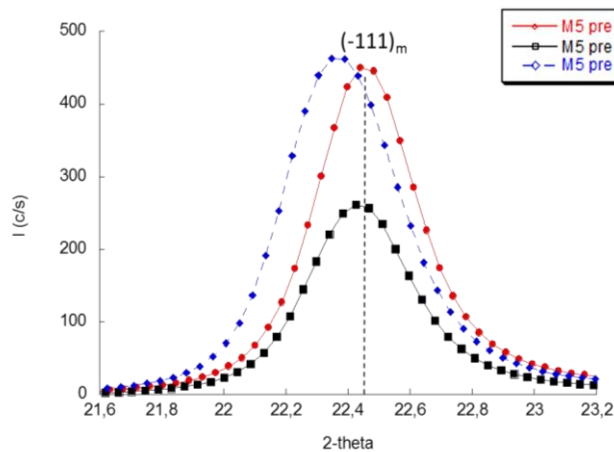


Figure 4.55 : Zoom sur la plage d'analyse 21,5 – 23,5 en 2-theta du graphique ci-dessus.

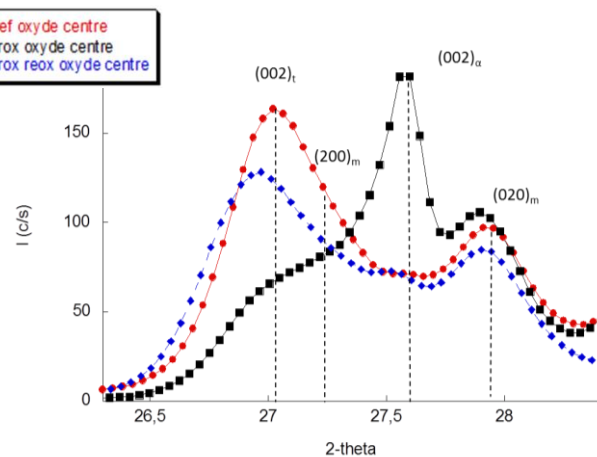


Figure 4.56 : Zoom sur la plage d'analyse 26 - 29 en 2-theta du graphique ci-dessus.

En résumé, les conclusions sont assez semblables à celles tirées des analyses réalisées sur le Zy4. Notamment, la texture des couches d'oxyde évolue légèrement entre le matériau irradié et la référence. En revanche, contrairement au Zy4, une légère relaxation des contraintes est mise en évidence via le décalage négatif de certaines raies.

#### 4.3.7 Effet de l'irradiation de l'oxyde sur la vitesse d'hydruration de l'alliage M5®

D'après la littérature, la FHA de l'alliage M5® diminue avec le taux de combustion dans le cœur du réacteur [Bossis, 2005]. Nous allons donc étudier comment la prise d'hydrogène évolue après irradiation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5®. La Figure 4.57 décrit les profils de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde après irradiation avec des ions He de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$ .

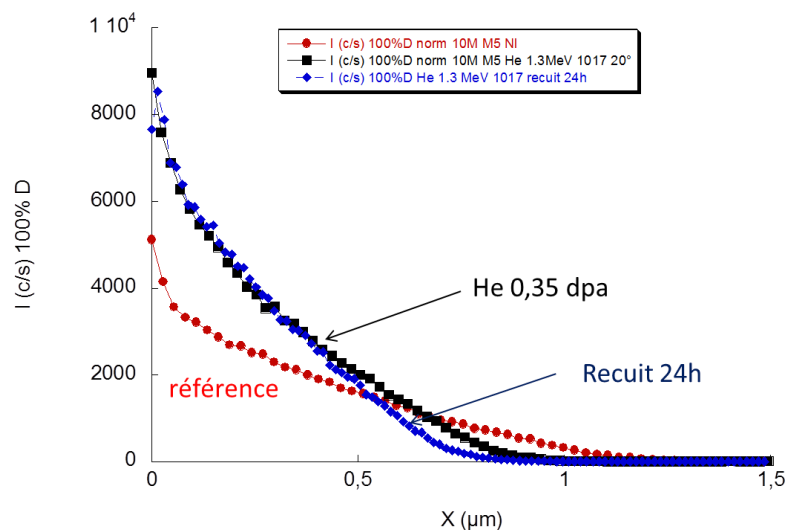


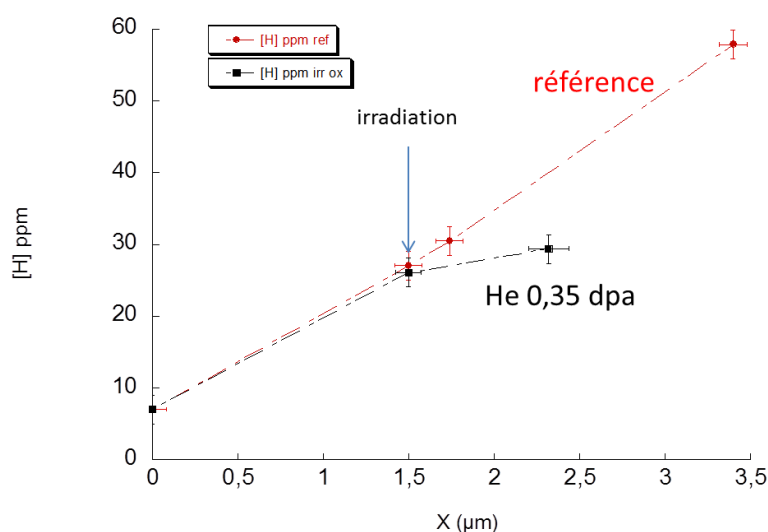
Figure 4.57 : Profils de diffusion du D après les 24h d'exposition isotopique dans une couche d'oxyde référence et irradiée avec des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de  $10^{17}/\text{cm}^2$  puis recuite 24h en conditions représentatives de celles des REP.

Il est intéressant de noter que les profils de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde irradiée sont assez similaires à ceux dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5® irradié avec des protons en température. En l'occurrence, nous avons, d'une part, une augmentation de la concentration superficielle en deutérium après irradiation et d'autre part, une diminution de la profondeur de pénétration. Celle-ci est d'autant plus prononcée après réoxydation de 24 heures du matériau irradié. Cependant, le flux mesuré est plus important dans l'oxyde irradié quel que soit le temps de réoxydation.

Contrairement au chapitre 3 concernant l'effet de l'irradiation de la matrice métallique sur l'hydruration de l'alliage, nous avons mesuré la prise d'hydrogène du matériau avec la couche d'oxyde irradiée. La Figure 4.58 présente la teneur en hydrogène dans le matériau en fonction de l'épaisseur d'oxyde.

**Tableau 4.20 : Paramètres d'irradiation, descriptif des échantillons, temps de recuits, rapport des flux de diffusion de l'oxygène et du deutérium dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Ion	Energie (MeV)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Dose dans le bulk de l'oxyde (dpa)	Temps de recuit (h)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Rapport des flux de diffusion $J(^{18}\text{O})/J_{\text{ref}}(^{18}\text{O})$	Rapport des flux de diffusion $J(\text{D})/J_{\text{ref}}(\text{D})$
M5®	Non irradié					0	1,4	1	1
	He	1,3	10 <sup>17</sup>	20	0,35	0	1,4	0,56	1,4
						24	1,5	0,39	1,3



**Figure 4.58 : Teneur en hydrogène en fonction de l'épaisseur d'oxyde dans un matériau vierge et avec une couche d'oxyde irradiée après 50 jours de préoxydation par des ions hélium de 1,3 MeV à une fluence de 10<sup>17</sup>/cm<sup>2</sup>.**

Après irradiation de la couche d'oxyde, la vitesse d'hydruration du matériau est fortement réduite. En effet, d'après l'équation 4.1, la FHA de l'alliage M5® non irradié est de l'ordre de 9-10%. Après irradiation de la couche d'oxyde, la FHA est de l'ordre de 2%. Ce résultat confirme que le flux moyen dans l'oxyde estimé à partir des profils SIMS ne renseigne pas directement sur la prise d'hydrogène du matériau. En revanche, comme la prise d'hydrogène du matériau est limitée, d'après la littérature [Bisor, 2015] par la diffusion dans la partie interne de l'oxyde, la diminution de la profondeur de pénétration du deutérium observée sur les profils SIMS traduit certainement la difficulté du deutérium à diffuser dans cette partie de la couche irradiée.

Remarque : Dans le chapitre de l'effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la corrosion de l'alliage M5<sup>®</sup>, nous avons également relevé une diffusion du deutérium limitée dans la partie interne de l'oxyde formé sur l'alliage irradié avec des protons en température. Il est donc probable que la FHA et par conséquent, la vitesse d'hydruration de ce matériau soit également diminuée.

### 4.3.8 Bilan et discussion

#### 4.3.8.1 Bilan de l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5<sup>®</sup>

L'irradiation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5<sup>®</sup> entraîne une diminution non négligeable de la vitesse d'oxydation de l'alliage. Différents points ont été abordés dans le cadre de la compréhension du mécanisme d'oxydation de l'alliage M5<sup>®</sup> avec la couche d'oxyde irradiée. Nous retiendrons les conclusions suivantes :

- Il semblerait que ce soient les interactions nucléaires entre la particule et l'oxyde qui entraînent ce ralentissement de la vitesse d'oxydation. Cette diminution du flux se caractérise principalement par une baisse de la concentration superficielle en <sup>18</sup>O après exposition isotopique. Cependant, au-delà d'un niveau d'endommagement, le coefficient et le flux de diffusion dans l'oxyde augmentent. Nous avons donc deux phénomènes compétitifs et opposés.
- Premièrement, d'après les analyses Raman, il semble que la concentration en défauts de type F dans l'oxyde soit à l'origine de l'augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche comme cela peut être le cas dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zy4 après irradiation.
- Le second phénomène conduirait, quant à lui, à une diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage au travers, notamment, de la réduction de la concentration superficielle en oxygène <sup>18</sup>. Ce processus est, de plus, bien plus résistant en température que le processus d'endommagement précédent.
- D'après les observations MET, il est possible que l'endommagement nucléaire de l'oxyde entraîne la germination de précipités de Nb supplémentaires diminuant ainsi la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde. Cette hypothèse pourrait expliquer la vitesse d'oxydation inférieure de l'alliage M5<sup>®</sup> avec la couche d'oxyde irradiée comparativement à celle de son homologue non irradié. Comme indiqué dans la littérature, et contrairement à l'alliage Zy4, le processus de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde comporte une partie non négligeable de diffusion d'atomes d'oxygène dans le volume de l'oxyde. Après irradiation de l'oxyde, ce « mode » de diffusion de l'oxygène dans la couche semble inhibé, diminuant ainsi le flux de diffusion de l'oxygène et donc, la vitesse d'oxydation de l'alliage.
- Ensuite, et conformément à l'hydruration de l'alliage en réacteur, la FHA du matériau diminue après irradiation de l'oxyde. Elle passe de 10 à 2% environ d'hydrogène absorbé au cours du processus de corrosion de la gaine dans ces conditions.

#### 4.3.8.2 Discussion sur les effets observés

Les spectres Raman obtenus après irradiation des couches formées sur M5 sont semblables à ceux du Zy4. On observe, en particulier, l'émergence des bandes à 710 et 260 cm<sup>-1</sup>. D'après la première partie de ce chapitre, ces nouveaux modes résultent de la présence des défauts créés par endommagement nucléaire. Si l'on part du principe que les mêmes défauts génèrent les

mêmes modes de vibrations supplémentaires, il est fort probable que les défauts produits dans l'oxyde formé sur M5<sup>®</sup> soient similaires à ceux dans le Zy4.

Cependant, ces défauts de type lacunaire sont extrêmement résistants en conditions REP. Cette différence de résistance des défauts d'irradiation créés dans les deux alliages réside probablement dans l'écart de densité de puits de recombinaison entre les deux matériaux. En effet, si l'annihilation des défauts d'irradiation s'effectue sur les joints de grains de l'oxyde, et comme les grains composant l'oxyde formé sur l'alliage M5<sup>®</sup> sont en général plus gros que ceux de l'alliage Zy4, [Bossis, 1999] les défauts volumiques vont alors mettre nettement plus de temps à atteindre les joints de grains dans l'oxyde formé sur l'alliage M5<sup>®</sup>. La résistance en température de ces défauts dans l'alliage M5 est donc accrue comparativement à celle des défauts dans l'oxyde formé sur l'alliage Zy4. Une autre hypothèse concernant la résistance de ces défauts à long terme est leur association avec d'autres défauts susceptibles de les stabiliser ce qui limiterait leur annihilation ou leur recombinaison. Cette hypothèse se justifie par les différences de composition chimique entre les deux alliages.

Quantitativement, après 15 semaines de réoxydation suivant l'irradiation à 0,35 dpa, les défauts ne sont toujours pas totalement recuits. Rappelons que compte tenu des conditions d'irradiation en réacteur, il faut compter environ 7 semaines pour atteindre ce niveau d'endommagement (~0,4 dpa). Contrairement au Zy4, la vitesse de recuit des défauts est donc apparemment inférieure à la vitesse de leur production. En d'autres termes, ces défauts doivent être présents dans les oxydes des gaines de crayons combustibles en REP. De même que précédemment, il importe à l'avenir de vérifier par spectroscopie Raman la présence de ces défauts dans des gaines M5<sup>®</sup> issues de réacteur.

Contrairement à l'alliage Zy4, l'endommagement balistique de la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5<sup>®</sup> entraîne une diminution sensible du flux de diffusion dans la couche. Cette diminution de la vitesse d'oxydation résulte principalement de la réduction de la concentration superficielle en <sup>18</sup>O après les expériences d'exposition isotopique. Cependant, la profondeur de pénétration de l'oxygène 18 augmente sensiblement au-delà d'un certain niveau d'endommagement (~0,1 dpa). Ce résultat traduit un accroissement du coefficient de diffusion en présence des défauts d'irradiation.

En conclusion, la vitesse d'oxydation après irradiation dépend de deux phénomènes compétitifs et opposés dont l'un engendre une réduction sensible de la concentration superficielle en oxygène 18 et le second une augmentation du coefficient de diffusion.

Soulignons également qu'après 24 heures de réoxydation (après irradiation), la concentration superficielle reste constante alors que la profondeur de pénétration est fortement réduite. Par conséquent, il est probable, en s'inspirant du comportement observé sur le Zy4, que la diminution du coefficient de diffusion après réoxydation soit liée au recuit des défauts comme cela peut être indiqué par la décroissance de l'intensité de la bande Raman à 710 cm<sup>-1</sup>. Le phénomène qui induit la réduction de la concentration superficielle est, quant à lui, plus résistant en température et devient donc prépondérant.

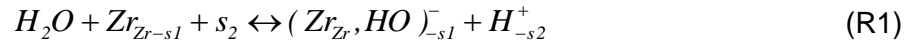
Il reste une question cruciale : quel est le phénomène à l'origine de cette réduction de la concentration superficielle ?

Dans le cas de l'oxydation de la matrice métallique irradiée par les protons en température, nous avons émis l'hypothèse que la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde était diminuée en raison de la précipitation d'aiguilles de  $\beta$ -Nb supplémentaires. Nous avons dans ce cas constaté une diminution de la concentration superficielle en <sup>18</sup>O après exposition isotopique. D'autre part, après irradiation de l'oxyde, il a été mis en évidence de larges zones enrichies en niobium par MET. Il est donc également probable que dans ce cas, la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde soit réduite. Cette hypothèse est confortée par une diminution de la concentration superficielle en Nb après irradiation de l'oxyde. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde est un paramètre déterminant sur la vitesse d'oxydation de l'alliage M5<sup>®</sup>. En résumé, par irradiation, que ce soit de la matrice métallique ou de l'oxyde, la concentration en

niobium en solution solide dans l'oxyde diminue certainement et le flux de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde est, de ce fait, réduit.

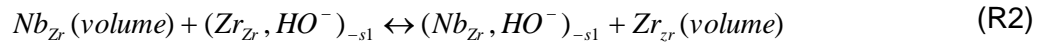
Malgré la complexité du système réactionnel et les phénomènes compétitifs plus ou moins identifiés, nous allons proposer un mécanisme réactionnel qui s'inspire pour partie des travaux antérieurs de Y. Dali et M. Tupin. [Dali, 2007][Tupin, 2005]

Considérons tout d'abord une réaction d'adsorption dissociative de la molécule d'eau en surface (R1):



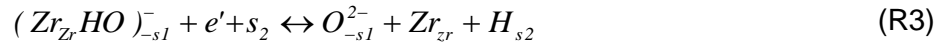
où s1 et s2 sont respectivement des sites cationiques et anioniques.

Nous pouvons décrire le processus de ségrégation du niobium suivant la réaction quasi-chimique suivante (R2) :



Cette étape traduit la plus forte affinité thermodynamique du niobium avec les ions hydroxydes comparativement aux cations zirconium.

A ce stade, nous pouvons soit envisager une diffusion mixte lacunaire soit une diffusion préférentiellement aux joints de grains. Typiquement, la réaction d'interface décrivant l'intégration de l'oxygène dans l'oxyde peut s'écrire suivant (R3) :



où  $O_{-s1}^{2-}$  représente un anion sur un site cationique.

Enfin, la désorption du dihydrogène peut s'écrire en s'inspirant du mécanisme de Buttler Volmer comme suit (R4) :



L'étape d'absorption de l'hydrogène dans la couche peut être décrite suivant la réaction (R5) :



où  $H_i^\bullet$  sont les protons interstitiels dans la zircone.

La réaction d'annihilation des lacunes à l'interface intermédiaire est donnée par la réaction (R6) : [Dali, 2007]





où  $V_o^{\bullet\bullet}$  et  $O_o$  sont, respectivement, les lacunes d'oxygène et les anions en position normale dans le réseau.

Et enfin, l'oxydation du zirconium à l'interface métal / oxyde s'écrit de la manière suivante (R7) :



Ce mécanisme permet de décrire l'évolution de la concentration en niobium ségrégué (R2). De plus, si l'on suppose que la concentration en électrons est régie par celle du niobium en solution solide au travers de l'électroneutralité [Choo, 1995], ce mécanisme permet d'expliquer la réduction de la concentration superficielle en oxygène 18 (R3).

Cependant, la réduction de la concentration en électrons près de la surface va a priori réduire la vitesse de désorption. Or, la FHA diminue après irradiation de manière significative. Donc il est nécessaire d'envisager l'intervention d'un autre phénomène susceptible de modifier les réactions aux interfaces. La différence de quantité de niobium ségrégué en surface va induire des modifications de la différence de potentiel à cette interface. Ce changement de ddp va déplacer certains équilibres et accélérer ou décélérer certains processus.

Enfin, il reste à expliquer la fraction volumique d'oxygène 18 élevée après l'expérience d'exposition isotopique à temps longs et imaginer en quoi l'irradiation réduit sensiblement cette teneur :

Deux hypothèses peuvent être envisagées :

- Nous pouvons avoir une production de lacunes à partir des précipités  $\beta$ -Nb dont l'oxydation est retardée dans la couche. Cette production de lacunes pourrait être suffisante pour permettre la diffusion de l'oxygène dans le volume des grains.
- Deuxièmement, nous pourrions considérer un mécanisme de diffusion mixte dans les grains et les joints de grains de l'oxyde. Le niobium en solution solide intervient probablement dans ce mécanisme de diffusion volumique mais nous n'avons pas, en l'état, d'explication convaincante de cette interaction. Dans la couche irradiée, ce mécanisme de diffusion volumique semble inhibé. Sous cette hypothèse, il est facile d'imaginer une diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage M5® par diminution de la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde.

Pour ce qui est de l'effet de l'endommagement sur le coefficient de diffusion, il est envisageable que le dommage causé dans la couche produise des défauts de type F et ce phénomène se traduit par une diminution de l'énergie de migration de l'oxygène.

En réacteur, l'irradiation neutronique endommage la couche et génère, de plus, des aiguilles de  $\beta$ -Nb dans la matrice métallique. Dans les deux cas, cette diminution de la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde participe certainement à la réduction de la vitesse d'oxydation de l'alliage M5®.

## 4.4 Conclusion

L'irradiation de la couche d'oxyde formée sur les alliages de zirconium par les ions entraîne des modifications conséquentes de la vitesse d'oxydation des matériaux. Tout d'abord, nous avons trouvé une technique capable de détecter les défauts d'irradiation générés par les interactions balistiques des ions avec la cible, il s'agit de la spectroscopie Raman. Ensuite, nous avons déterminé quel type d'interaction génère les variations de la vitesse d'oxydation des deux alliages :

- Pour l'alliage Zy4, les défauts générés par les interactions nucléaires dans le volume de l'oxyde augmentent la vitesse d'oxydation de l'alliage. Nous avons mis en évidence l'existence d'un lien direct entre l'intensité des bandes Raman, caractéristiques de la concentration en défauts de type F  $[V_o \cdot V_o \cdot]$  dans la couche d'oxyde, et un facteur d'accélération de la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4 avec la couche d'oxyde irradiée comparativement à l'alliage avec une couche d'oxyde non irradiée. Ces défauts de type F offriraient des chemins de diffusion supplémentaires pour l'oxygène, à travers la couche d'oxyde, pour atteindre le métal.
- Pour l'alliage M5®, l'irradiation aux ions de la couche d'oxyde diminue la vitesse d'oxydation de l'alliage. Cette évolution résulte principalement d'une concentration superficielle en oxygène 18 plus faible après exposition isotopique. Cependant, à haut niveau d'endommagement, le flux de diffusion ré-augmente légèrement en raison d'une augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche. Nous avons donc deux phénomènes compétitifs qui s'opposent en termes de contrôle cinétique : premièrement, au-delà d'un certain niveau d'endommagement, nous commençons à observer un processus de diffusion de l'oxygène à travers les défauts de type F induits par les interactions nucléaires comme dans le cas de la couche d'oxyde irradiée de l'alliage Zy4. Deuxièmement, l'irradiation semble favoriser la démixtion du niobium en solution solide dans la zircone ce qui se traduit par une diminution sensible de la vitesse d'oxydation de l'alliage. De plus, nous avons observé une diminution de la FHA de l'alliage M5® comme cela a pu être observé dans le cœur des REP [Bossis, 2005].

Une fois de plus, nous observons un comportement vis-à-vis de l'irradiation de la couche d'oxyde différent entre les deux alliages : l'alliage Zy4 s'oxyde plus rapidement et l'alliage M5® s'oxyde plus lentement en conditions REP après irradiation de la couche. Ces résultats participent, comme l'effet de l'irradiation de la matrice métallique, à l'explication du meilleur comportement de l'alliage M5® en réacteur comparativement à l'alliage Zy4.

Le chapitre suivant est consacré à l'effet de l'irradiation du milieu primaire sur la corrosion des alliages de zirconium.

## **Chapitre 5 : Influence de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium**

Dans ce chapitre, l'effet de l'irradiation de la dernière composante du système réactionnel sur la corrosion des alliages Zircaloy-4 et M5® est investigué. La radiolyse du milieu primaire est générée par des électrons issus de l'accélérateur ALIENOR du CEA de Saclay.

Les expériences sont réalisées dans un autoclave dédié fonctionnant sous un faisceau d'électrons de 10 MeV générant un débit de dose de 65 Gray/s. Les échantillons, préalablement corrodés 9 jours en eau légère, sont ensuite ré-oxydés pendant 24 heures sous radiolyse dans un milieu enrichi en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (20%) et D<sub>2</sub><sup>16</sup>O (80%) pour connaître la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans la couche. Des mesures électrochimiques sont également effectuées au cours de ces expositions isotopiques. Enfin, trois conditions d'essais ont été étudiées et les résultats obtenus pour chaque expérience sont comparés. Le principe du dispositif et l'emplacement des échantillons dans l'autoclave en conditions de radiolyse sont décrits sur la Figure 5.1.

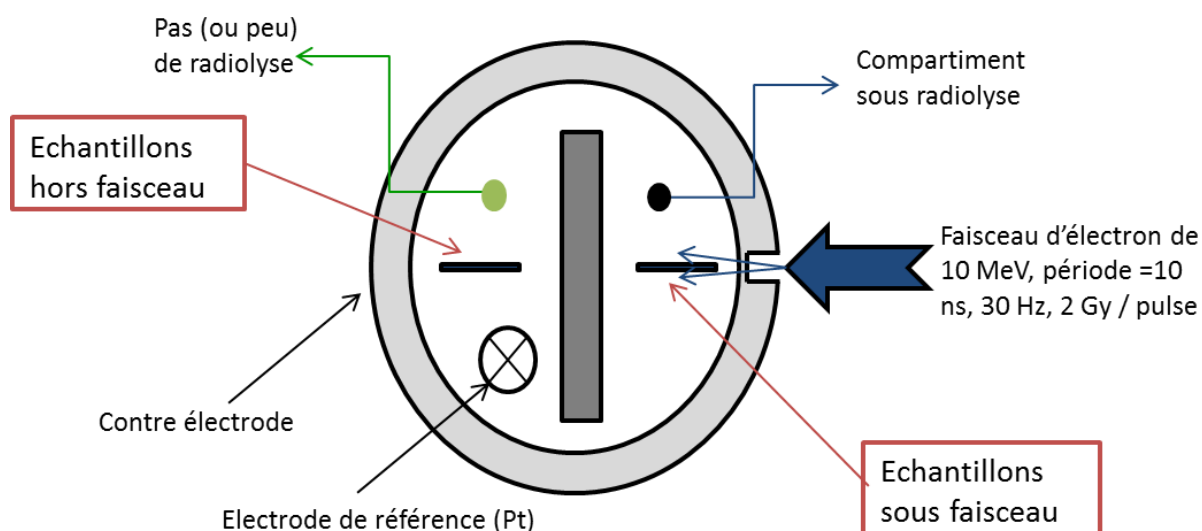


Figure 5.1 : Schéma de l'autoclave montrant la position des échantillons.

Aux deux échantillons présentés sur la Figure 5.1, nous avons également étudié le comportement d'un troisième échantillon totalement hors radiolyse.

## 5.1 Influence de la radiolyse sur la corrosion de l'alliage Zircaloy-4

Les conditions de corrosion des échantillons d'alliage Zy4 sont résumées dans le Tableau 5.1. Le débit de dose dans le compartiment hors faisceau n'a pas été mesuré (cf. Figure 5.1).

Tableau 5.1 : Descriptif des différents échantillons dans le cadre de l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la corrosion de l'alliage Zircaloy-4.

Matériau	Nom	Descriptif de l'échantillon	Temps de pré-oxydation (jours)	Epaisseur d'oxyde (µm)	Débit de dose (Gy/s)
Zircaloy-4	Hors radiolyse	Hors radiolyse	9	0,9	0
Zircaloy-4	Hors faisceau	Sous radiolyse mais dans le compartiment hors faisceau	9	0,9	?
Zircaloy-4	Sous faisceau	Sous radiolyse et dans le compartiment sous faisceau	9	0,9	65

### 5.1.1 Mesures électrochimiques in-situ

#### 5.1.1.1 Variations du potentiel de corrosion libre au cours du temps

Les potentiels de corrosion sont mesurés avant l'acquisition de chaque spectre d'impédance. Leur évolution au cours de l'exposition isotopique pour chaque échantillon étudié est présentée sur la Figure 5.2.

En début d'expérimentation, les potentiels de corrosion libre avant la mise sous faisceau sont assez semblables et de l'ordre de -0,35 V pour tous les échantillons. Ils sont conformes aux potentiels d'abandon usuels mesurés dans ces conditions [Tupin, 2005].

Concernant les échantillons en conditions de radiolyse, leur potentiel évolue de manière similaire après l'activation du faisceau comme l'illustre la figure 5.2. Une phase de croissance des potentiels est observée dans un premier temps. Un léger retard de l'ordre de 2 heures est néanmoins constaté pour l'échantillon hors faisceau par rapport à celui sous faisceau ce qui traduit probablement le temps nécessaire à l'homogénéisation de la solution. Leur potentiel de corrosion se stabilise après une dizaine d'heures sous radiolyse. Au-delà, leurs potentiels sont de l'ordre -0,22 V pour l'échantillon hors faisceau, valeur semblable à celle de l'échantillon hors radiolyse et de -0,13 V pour l'échantillon sous faisceau.

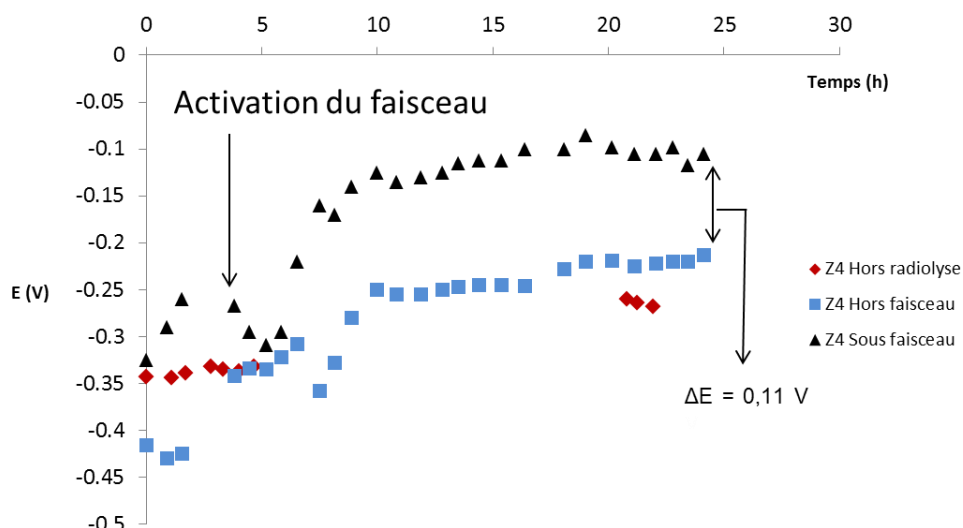


Figure 5.2 : Evolution du potentiel des échantillons de Zy-4 soumis à différentes conditions de corrosion au cours du temps.

La présence du faisceau a donc tendance à augmenter d'environ 0,1 V le potentiel d'abandon de l'alliage Zircaloy-4.

#### 5.1.1.2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Les mesures d'impédances électrochimiques permettent de suivre l'évolution des propriétés électriques, notamment, résistives et capacitives, des couches d'oxyde au cours du processus de corrosion.

A titre d'exemple, les diagrammes de Nyquist obtenus sur l'échantillon hors radiolyse après 1h30 et 22h30 d'exposition isotopique, sont représentés sur la Figure 5.3 et les diagrammes de Bode (module de l'impédance en fonction de la fréquence) sur la Figure 5.4.

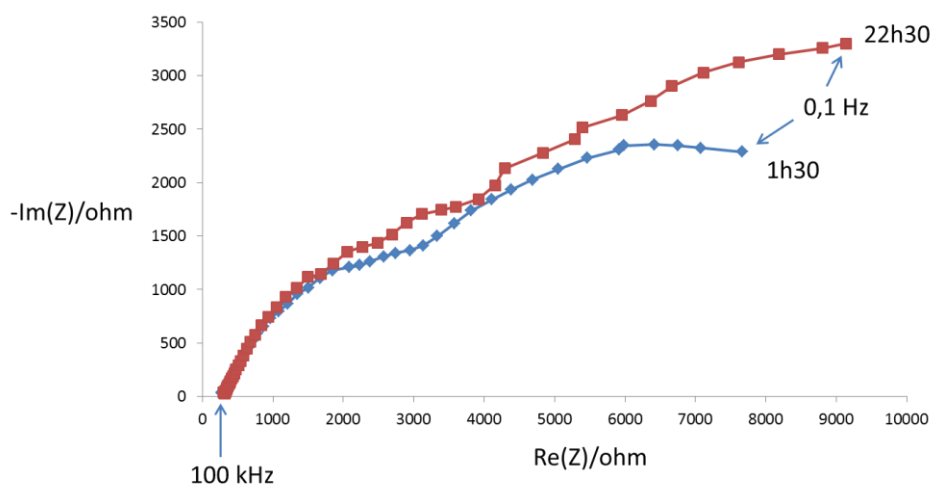


Figure 5.3 : Diagrammes de Nyquist de l'échantillon d'alliage Zircaloy-4 oxydé hors radiolyse à différents temps.

Les boucles à hautes fréquences et à basses fréquences usuellement observées sur le Zy4 sont très peu marquées à faible degré d'avancement ( $X \sim 1 \mu\text{m}$ ) [Tupin, 2007]. Généralement, la description des spectres avec des circuits équivalents permet de modéliser électriquement les phénomènes physiques qui ont lieu au sein du système (ici l'alliage en cours d'oxydation). Mais il reste jusqu'ici difficile d'attribuer un processus électrochimique du mécanisme réactionnel global à un composant du circuit électrique.

Nous n'essayerons pas de représenter ces boucles mal dessinées et mal dissociées par des circuits équivalents. Nous nous limiterons à une analyse qualitative et comparative des spectres en considérant que l'impédance réelle à haute fréquence est corrélée avec les phénomènes aux interfaces, en particulier ceux à la surface de l'oxyde, et que l'impédance réelle à basse fréquence traduit davantage les propriétés de transport des charges dans la couche d'oxyde [Tupin, 2005].

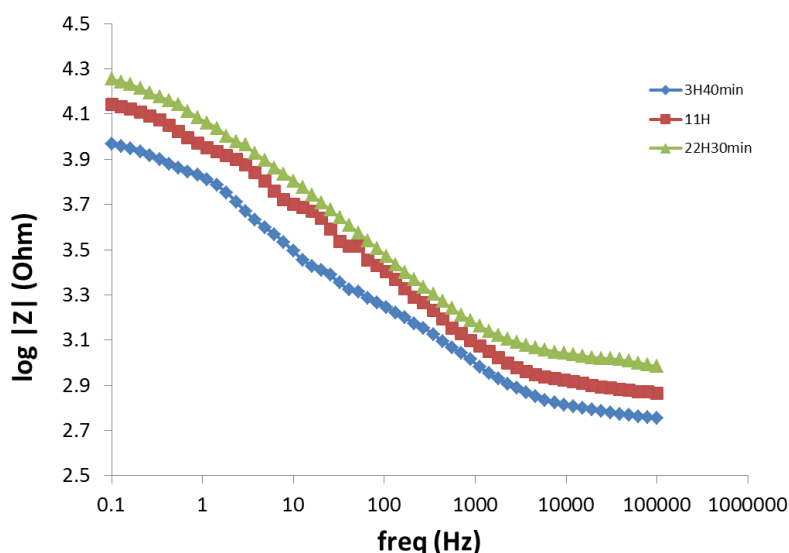


Figure 5.4 : Réponse en impédance d'un échantillon de Zy4 hors faisceau, au cours du temps, en fonction de la fréquence perturbatrice (diagramme de Bode)

Des diagrammes sur les Figures 5.3 et 5.4, il ressort que le module et l'impédance réelle croît avec le temps d'exposition. Les couches sont relativement résistives plus que capacitives compte tenu du faible déphasage.

Plus généralement, une augmentation de la valeur absolue des impédances réelles et imaginaires au cours du temps est constatée, quelles que soient la fréquence et les conditions de corrosion des échantillons, comme le montrent les graphiques de la Figure 5.5. Celle-ci regroupe pour les trois échantillons étudiés les variations de l'impédance réelle à trois fréquences différentes, 0,1 Hz (BF), 100 Hz (MF) et 100 kHz (HF)

Comme l'illustre la Figure 5.5, l'impédance réelle à basse fréquence des différents échantillons augmente les 10 premières heures puis, à l'instar du potentiel de corrosion, semble se stabiliser. L'évolution forte des impédances réelles au cours du temps (facteur 3) est certainement due à la variation du potentiel au cours de l'essai car elle ne saurait être attribuable à la très faible variation de l'épaisseur d'oxyde pendant 24 heures. D'autre part, les valeurs d'impédance réelle à 0,1 Hz sont maximales à la fin de l'expérience et d'environ 17 kOhm.cm<sup>2</sup>. Elles sont analogues pour les trois échantillons, hors faisceau, sous faisceau et hors radiolyse

Finalement, les propriétés électriques et de transport de charges dans les couches sont apparemment semblables pour les 3 échantillons. Ce résultat s'explique par le fait que les couches ont toutes la même épaisseur, la même microstructure et que la radiolyse n'affecte théoriquement que la surface de l'oxyde et non le bulk.

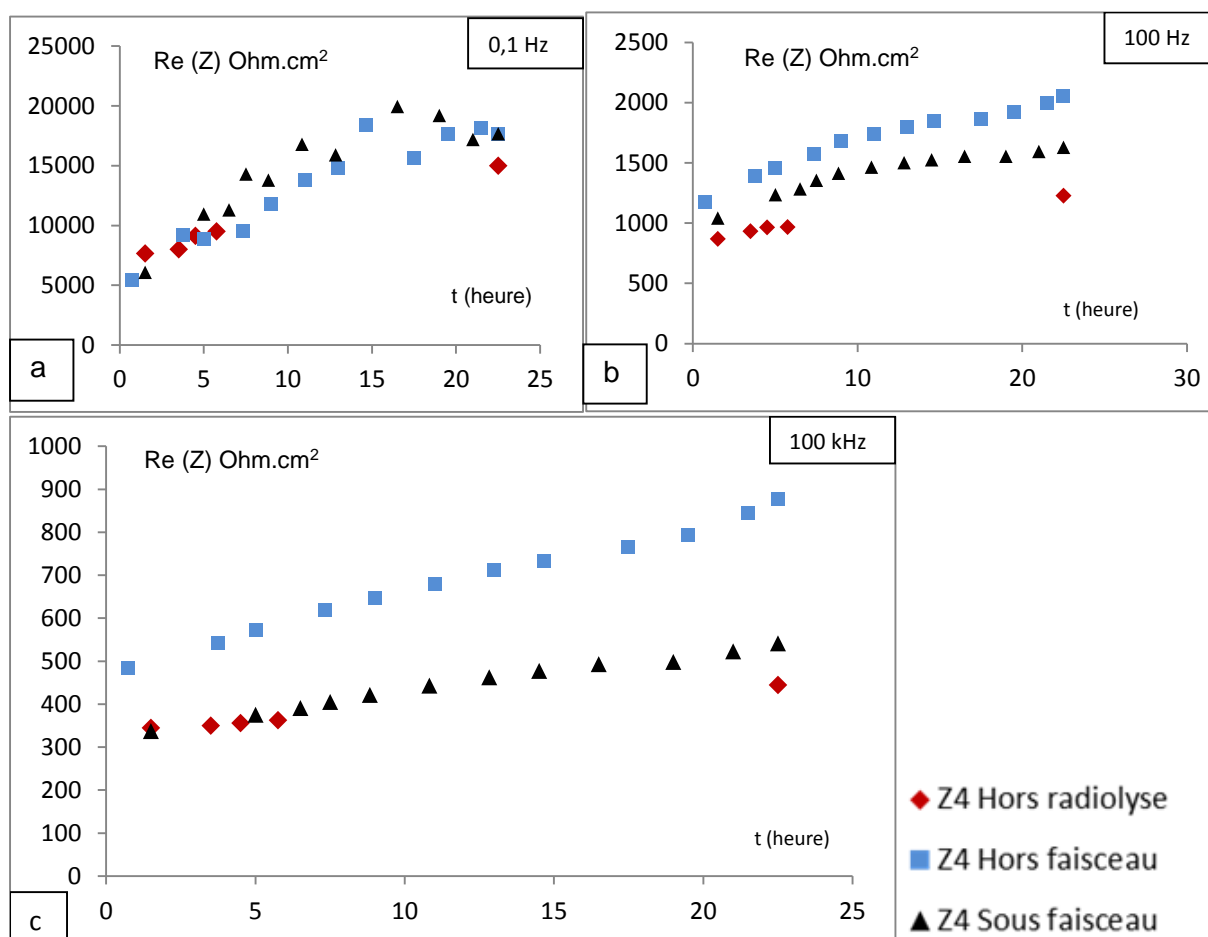


Figure 5.5 : Variation de l'impédance réelle du Ziracloy-4 à 0.1 Hz (a), 100 Hz (b), et 100 kHz (c) au cours du temps.

Pour des fréquences élevées, l'impédance réelle des échantillons sous faisceau et hors radiolyse sont bien plus faibles que celle de l'échantillon hors faisceau. Cet écart tend à diminuer lorsque la fréquence diminue et, à faible fréquence, les impédances sont identiques,



comme nous l'avons souligné précédemment. Les couches d'oxydes étant similaires pour tous les échantillons, ces résultats mettent certainement en évidence des différences d'équilibre à l'interface externe entre l'échantillon sous faisceau et hors faisceau. Les espèces radiolytiques stables modifient probablement les réactions d'interface à l'origine de l'oxydation ce qui se traduit par une augmentation de l'impédance réelle à haute fréquence. Sous faisceau, les espèces radiolytiques à vie courte produites au niveau de la surface vont entrer en jeu et contrebalancer ou annihiler l'effet des espèces stables sur les équilibres chimiques à l'interface externe.

### 5.1.2 Analyses SIMS

Les profils de diffusion de l'oxygène 18 et du deutérium dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zy4 oxydé pendant 24h dans un milieu enrichi en  $D_2O$  et  $H_2^{18}O$  sous radiolyse sont indiqués sur les Figure 5.6 et Figure 5.7.

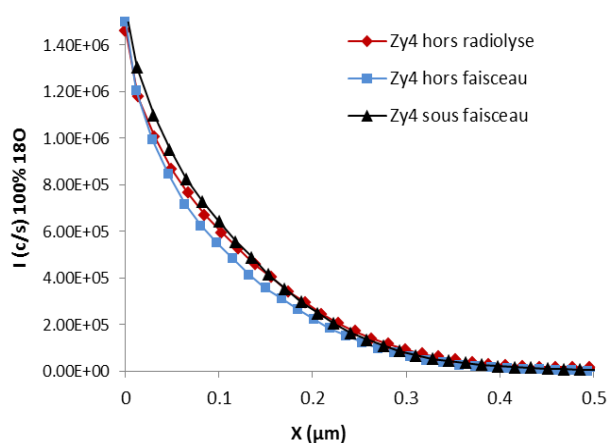


Figure 5.6 : Profil de diffusion de l'oxygène 18 dans la couche d'oxyde du Zy4.

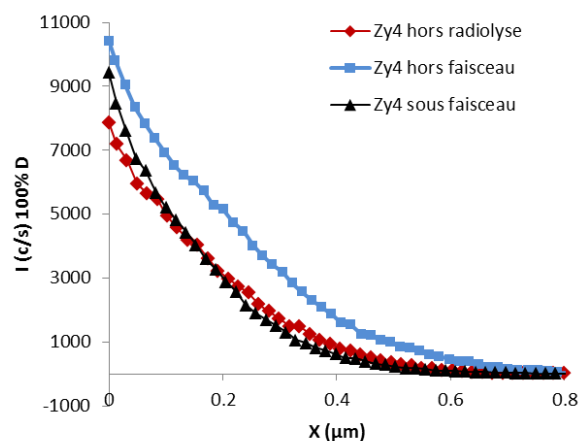


Figure 5.7 : Profil de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde du Zy4.

Conformément aux résultats d'impédance à basse fréquence liée au transport de charges dans la couche, le processus de diffusion de l'oxygène 18 dans l'oxyde formé sur le Zy4 ne semble pas être affecté par la radiolyse de l'eau. Ces résultats indiquent, en d'autres termes, une vitesse d'oxydation similaire entre l'échantillon référence et les deux échantillons sous radiolyse.

Le profil de diffusion du deutérium est, en revanche, différent pour l'échantillon hors faisceau comparativement à celui sous faisceau, lequel est similaire à celui de l'échantillon hors radiolyse. En effet, comme l'illustre la Figure 5.7, la quantité de deutérium absorbée dans l'échantillon corrodé hors faisceau est plus importante que celle dans les autres échantillons. Il pénètre par ailleurs plus profondément dans l'oxyde. La seule explication possible est une vitesse de désorption de l'hydrogène accrue par la radiolyse de l'eau générée près de la surface de l'échantillon sous faisceau contrebalançant l'action des espèces radiolytiques stables, qui elles ont en revanche tendance à augmenter l'absorption.

**Tableau 5.2 : Paramètres de radiolyse, épaisseurs d'oxyde et rapport des flux de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde.**

Matériau	Nom	Descriptif de l'échantillon	Temps de pré-oxydation (jours)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Débit de dose (Gy/s)	Rapport des flux de diffusion $J(D)/J_{ref}(D)$
<b>Zircaloy-4</b>	Hors radiolyse	Hors radiolyse	9	0,9	0	1
<b>Zircaloy-4</b>	Hors faisceau	Sous radiolyse mais dans le compartiment hors faisceau	9	0,9	?	1.22
<b>Zircaloy-4</b>	Sous faisceau	Sous radiolyse et dans le compartiment sous faisceau	9	0,9	65	1

## 5.2 Influence de la radiolyse sur la corrosion de l'alliage M5®

Les conditions d'essai des échantillons sont précisées dans le Tableau 5.3.

**Tableau 5.3 : Descriptif des différents échantillons dans le cadre de l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la corrosion de l'alliage M5®.**

Matériau	Nom	Descriptif de l'échantillon	Temps de pré-oxydation (jours)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Débit de dose (Gy/s)
<b>M5®</b>	Hors radiolyse	Hors radiolyse	9	1	0
<b>M5®</b>	Hors faisceau	Sous radiolyse mais dans le compartiment hors faisceau	9	1	?
<b>M5®</b>	Sous faisceau	Sous radiolyse et dans le compartiment sous faisceau	9	1	65

### 5.2.1 Mesures électrochimiques in-situ

#### 5.2.1.1 Variations du potentiel d'abandon au cours du temps

Les résultats des mesures de potentiel sont présentés sur la Figure 5.8.

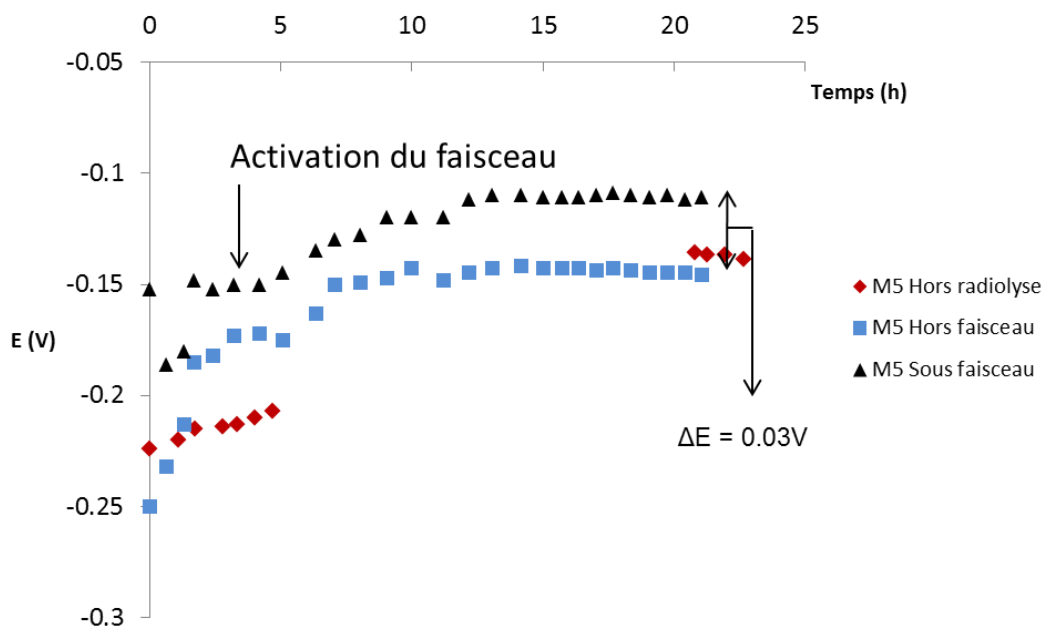


Figure 5.8 : Evolution du potentiel des échantillons de M5 pendant leur corrosion au cours du temps.

Le système, d'après la Figure 5.8, met, comme pour l'alliage Zircaloy-4, une dizaine d'heures avant de se stabiliser en termes de potentiel. Les échantillons hors faisceau et hors radiolyse se comportent sensiblement de la même manière, si l'on fait fi du temps nécessaire au système pour atteindre son « équilibre ». Le potentiel de l'échantillon sous faisceau est en revanche toujours plus élevé, d'environ 30 mV. Les potentiels d'abandon des échantillons hors radiolyse et hors faisceau sont également cohérents avec ceux des travaux antérieurs [Tupin, 2005].

#### 5.2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist ont été acquis à différents temps d'oxydation pour chaque échantillon et présentent globalement tous la même morphologie comme l'illustrent les spectres exposés sur la Figure 5.9 obtenus sur l'échantillon de M5 oxydé hors radiolyse.

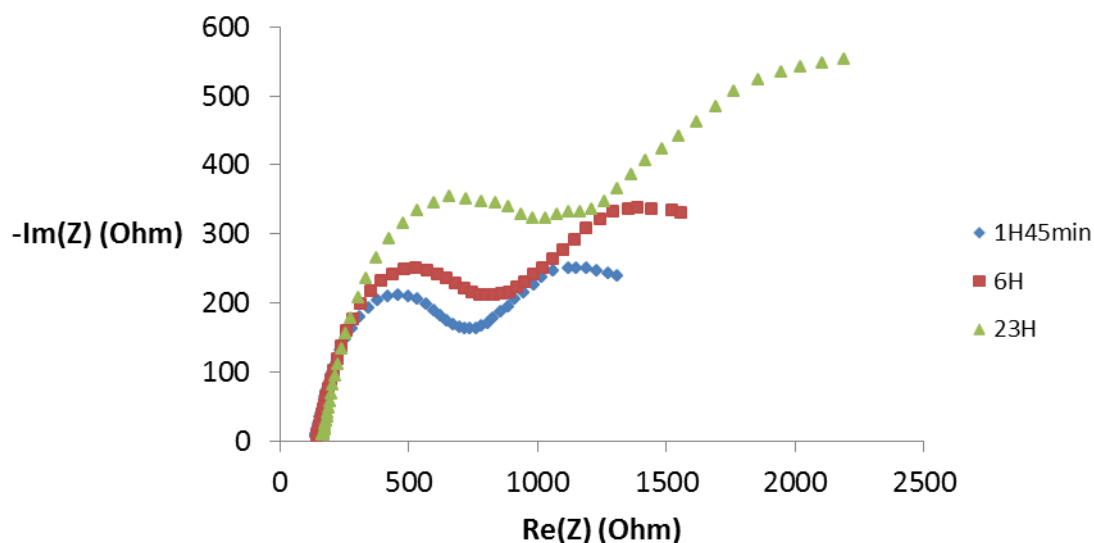


Figure 5.9 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon de M5 à plusieurs temps d'oxydation en milieu non radiolysé.

Les deux boucles (HF et BF) sont distinctes et nettement plus marquées que celles des spectres obtenues sur l'alliage Zy4. De même, les impédances réelles à 0,1 Hz augmentent au cours de la durée de l'essai en raison de la variation du potentiel de corrosion.

Plus généralement, quelles que soient les conditions d'essai et la fréquence, l'impédance réelle augmente au cours du temps d'exposition comme le montre la figure 5.10.

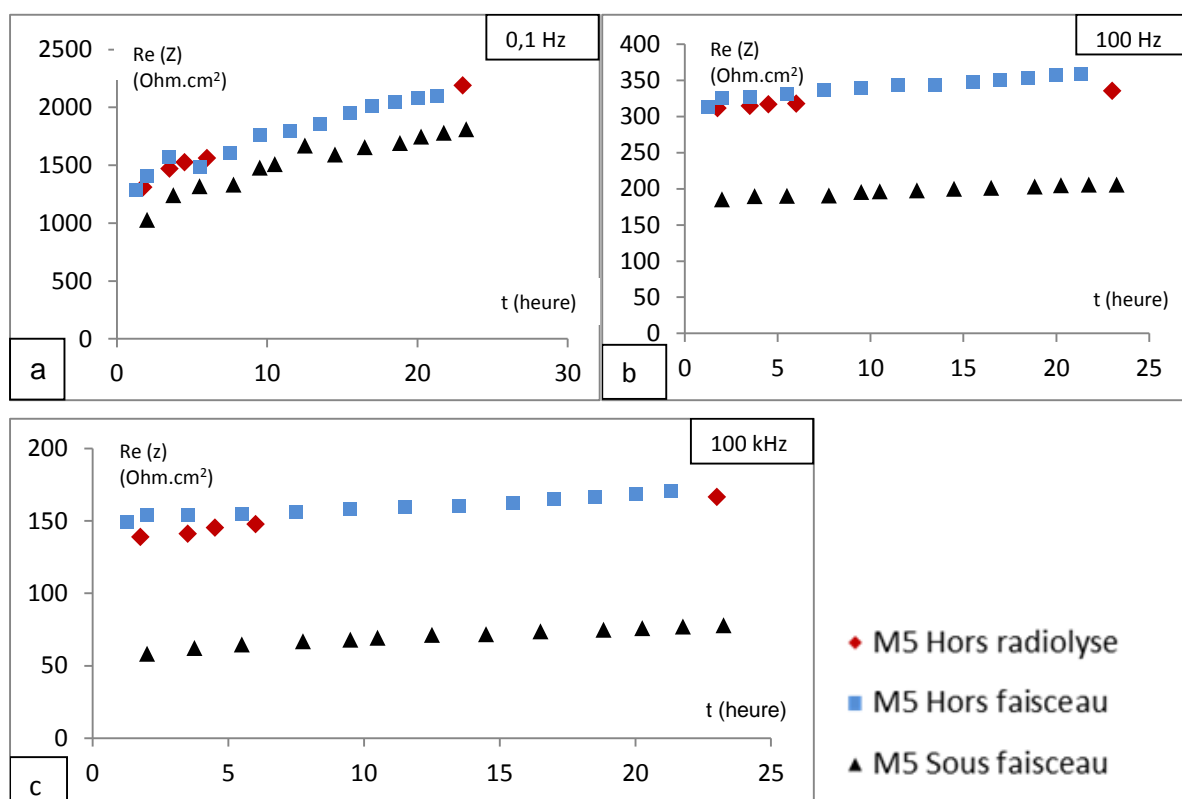


Figure 5.10 : Variations de l'impédance réelle du M5 à 0.1 Hz (a), 100 Hz (b), et 100 kHz (c) au cours du temps.

Les valeurs d'impédances réelles restent sensiblement identiques entre l'échantillon hors radiolyse et l'échantillon hors faisceau, quelle que soit la fréquence. En revanche, l'impédance réelle de l'échantillon sous faisceau est toujours plus faible :

$$\forall f, Z_{Sous\ Faisceau} \leq Z_{Hors\ Faisceau} \approx Z_{Hors\ Radiolyse}$$

Mais l'écart entre l'impédance de l'échantillon sous faisceau et l'impédance de l'échantillon hors faisceau augmente avec la fréquence. Les valeurs d'impédances réelles à 0,1 Hz sont maximales en fin d'essai et de l'ordre 2000  $\Omega \cdot cm^2$  pour les échantillons hors radiolyse et hors faisceau. Pour l'échantillon sous faisceau, la conductivité de la couche à basse fréquence est légèrement plus élevée. On peut imaginer qu'à plus basse fréquence ( $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  Hz), l'impédance de l'échantillon sous faisceau aurait été semblable à celles des autres échantillons. Comme souligné précédemment, l'impédance à haute fréquence est liée aux processus interfaciaux tandis qu'aux basses fréquences l'excitation touche l'ensemble de la couche d'oxyde. En d'autres termes, le spectre d'impédance à basse fréquence renseigne sur les propriétés de transport des charges dans la couche. De ce fait, l'écart entre les impédances diminue à basse fréquence car les couches d'oxyde formées sur les échantillons hors faisceau et sous faisceau sont de même épaisseur et de microstructure analogue. De plus, le faisceau, dans cette configuration parallèle, ne modifie théoriquement pas les propriétés électroniques des couches. Les deux échantillons tendent donc à avoir le même comportement à faible fréquence. En revanche, la présence du faisceau près de la surface va générer des espèces

radiolytiques à vie courte qui vont perturber les équilibres à cette interface. Ce phénomène peut localement expliquer l'écart important d'impédance entre l'échantillon hors faisceau et celui sous faisceau à haute fréquence. Cela justifierait également le comportement semblable des échantillons hors faisceau et hors radiolyse.

## 5.2.2 Analyses SIMS

Les profils de concentrations en oxygène 18 et en deutérium dans la couche d'oxyde du M5<sup>®</sup> sont donnés par les Figure 5.11 et Figure 5.12.

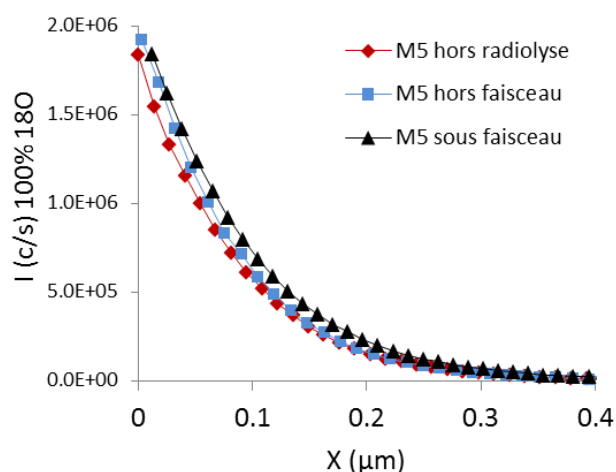


Figure 5.11 : Profil de concentration en oxygène 18 dans la couche d'oxyde du M5

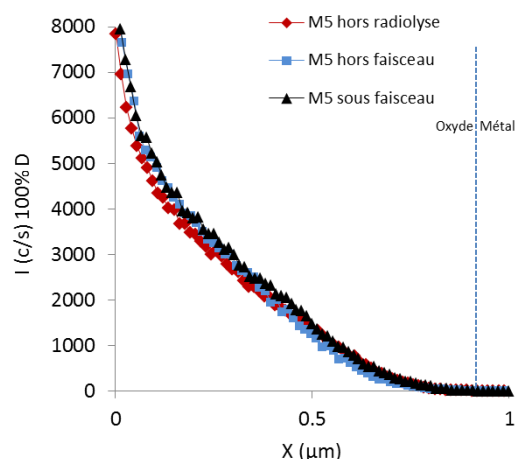


Figure 5.12 : Profil de concentration du deutérium dans la couche d'oxyde du M5

Les 3 échantillons présentent sensiblement les mêmes profils de diffusion de l'oxygène 18 et du deutérium dans la couche. L'oxygène 18 pénètre typiquement jusqu'à une profondeur de 0,2  $\mu\text{m}$  et l'isotope de l'hydrogène jusqu'à 0,7  $\mu\text{m}$ . Toutefois, les profils d'oxygène 18 des deux échantillons en contact avec le milieu radiolysé sont au-dessus de celui du matériau référence. Il serait intéressant de vérifier si pour des temps d'exposition plus longs, les profils sont toujours sensiblement confondus. En l'état, la radiolyse ne semble pas avoir d'effet significatif sur les flux de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'oxyde au cours des 24h d'exposition isotopique. Ces résultats montrent des vitesses d'hydruration et d'oxydation indépendantes des conditions d'oxydation du matériau, qu'il soit sous radiolyse ou non.

## 5.2.3 Bilan

Compte tenu des profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$ , la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4 ne semble pas affectée par les modifications du milieu. En revanche, une vitesse d'hydruration plus importante de l'échantillon hors faisceau a été observée. Cette modification de la prise d'hydrogène de l'échantillon résulte de la diffusion des espèces radiolytiques stables jusque dans le compartiment hors faisceau. Dans le cas de l'alliage oxydé sous faisceau, la radiolyse des groupements hydroxyles en surface pourrait en revanche accélérer la vitesse de désorption et compenser l'augmentation de la vitesse d'absorption par les espèces radiolytiques stables.

Aucun effet de la radiolyse de l'eau sur la corrosion de l'alliage M5<sup>®</sup> n'a été observé dans nos conditions expérimentales. Aucun effet sur la vitesse d'oxydation ou d'hydruration de l'alliage n'a été relevé. L'augmentation de la quantité d'hydrogène absorbée dans la couche formée sur l'alliage Zy4 hors faisceau ne se produit pas lors du processus de corrosion de l'alliage M5<sup>®</sup>.

Ces écarts de comportement peuvent s'expliquer par la différence de la réaction d'interface externe entre les deux alliages au cours du processus de corrosion.

### 5.3 Analyses par ICP optiques

Ces analyses permettent d'identifier les espèces présentes dans l'eau de l'autoclave après l'expérience de radiolyse et de savoir si la couche d'oxyde s'est dissoute lors de la corrosion du matériau dans ces conditions. Les résultats présentés dans le Tableau 5.4 sont obtenus avec une incertitude de mesure de  $\pm 3\%$ .

**Tableau 5.4 : Résultats de l'analyse ICP des eaux provenant des expériences en autoclave**

Expériences	B	Li	Zr	Fe	Cr	Sn	Nb	Ni
<b>M5 + Zy4 hors radiolyse</b>	960 ppm	2250 ppb	<10 ppb	15 ppb	< 10 ppb	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb
<b>Zy4 sous radiolyse</b>	1000 ppm	1850 ppb	20 ppb	35 ppb	< 10 ppb	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb
<b>M5 sous radiolyse</b>	1020 ppm	2350 ppb	<10 ppb	60 ppb	< 10 ppb	<10 ppb	<10 ppb	<10 ppb

Les analyses révèlent de grandes quantités de Bore et de Lithium dans des proportions similaires à celles que nous avons introduites initialement.

Du fer est présent en faible quantité pour les 3 expériences. La solution la plus enrichie en fer est celle issue de l'expérience réalisée avec le M5, alliage à faible teneur en fer comparativement au Zy4. Il est donc probable que ce fer provienne de l'autoclave lui-même.

Les quantités de niobium, de chrome, et d'étain sont inférieures à 10 ppb, soit la limite de détection de l'appareil. Cependant, un peu de zirconium (20 ppb) a été détecté lors de l'expérience de corrosion de l'alliage Zircaloy-4 sous radiolyse. Cette concentration est faible mais correspondrait à une dissolution de 10 nm d'oxyde, après 24h d'expérimentation sous radiolyse [Nishino, 97]. Cette épaisseur de zircone dissoute en conditions REP est non négligeable voire relativement importante si on rapporte cette grandeur à la durée de vie en service. Lors des expériences avec l'alliage M5®, nous n'avons pas détecté de zirconium, ni de niobium. Cependant, la concentration mesurée de l'ordre de 20 ppb n'est que 2 fois supérieure à la limite de détection de l'ICP-AES.

Pour confirmer ou infirmer les conclusions déduites de ces dosages, notamment la dissolution de la couche formées sur Zy4, il est nécessaire de doser les solutions par ICP-MS (spectrométrie de masse), la limite de détection étant au moins 10 fois inférieure.

### 5.4 Bilan et analyse qualitative des phénomènes

#### 5.4.1 Mesures électrochimiques

En dépit d'une composition assez proche pour les deux alliages (98,5% Zr), les valeurs de potentiel d'abandon sont assez éloignées d'un alliage à l'autre. En effet, le potentiel de corrosion libre après stabilisation est de l'ordre de -0,25 V pour l'alliage Zy4 et -0,15 V / Pt pour

l'alliage M5<sup>®</sup> ce qui est cohérent avec les données de la littérature [Tupin, 2005]. Par ailleurs, les impédances réelles à basse fréquence sont, en fin de manipulation, de l'ordre de 15 kOhm.cm<sup>2</sup> pour le Zy4 contre 2 kOhm.cm<sup>2</sup> pour le M5<sup>®</sup>. En d'autres termes, qualitativement, la conductivité de la couche formée sur l'alliage M5 est nettement plus élevée que celle formée sur Zy4. Cet écart s'explique par la présence d'atomes donneurs, Nb<sup>°</sup><sub>Zr</sub>, en solution solide dans la couche formée sur l'alliage M5 qui augmentent la densité d'électrons dans la bande de conduction. Le Zy4 ne contient en revanche que des atomes accepteurs (Sn, Fe, Cr).

Quel que soit l'alliage, la radiolyse a tendance à augmenter le potentiel de corrosion libre du matériau typiquement de + 30 mV pour l'alliage M5<sup>®</sup> et de + 100 mV par rapport à l'électrode de référence en Pt pour l'alliage Zy4. L'évolution du potentiel de la solution et la modification de la distribution des charges en surface induites par les espèces radiolytiques générées près de la surface se répercutent sur le potentiel du métal.

Les résultats par spectroscopie d'impédance sont difficiles d'interprétation. Cependant, ils révèlent des différences sensibles de comportement entre les matériaux.

L'impédance réelle à basse fréquence est identique entre l'échantillon de Zy4 hors radiolyse et les deux échantillons sous radiolyse. Ce résultat traduit des propriétés de transport des charges dans ces oxydes semblables quelles que soient les conditions d'oxydation des échantillons. Il s'explique par des épaisseurs des couches et des microstructures identiques pour tous les échantillons. Enfin, en accord avec l'équivalence des impédances réelles à basse fréquence, les profils de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde sont quasi-confondus quelles que soient les conditions d'oxydation. En revanche, l'impédance réelle à haute fréquence est supérieure pour l'échantillon hors faisceau comparativement à celles des échantillons hors radiolyse et sous radiolyse.

Comme pour l'alliage Zy4, les impédances réelles à basse fréquence sont relativement proches pour tous les échantillons en M5. Lorsque la fréquence augmente, l'impédance réelle de l'échantillon sous radiolyse est significative plus faible comparativement à celles des autres échantillons. Cet écart traduit très probablement une augmentation de la conductivité électrique et/ou un transfert de charges plus facile au niveau des interfaces de l'échantillon en conditions de radiolyse. Contrairement aux propositions de la littérature concernant l'intervention des réactions à l'interface externe dans le contrôle cinétique [Tupin, 2005 ; Jeong, 1995], aucune différence n'est observée sur la vitesse d'oxydation ou d'hydruration entre les différents échantillons.

### *5.4.2 Vitesse d'oxydation*

Alors qu'un accroissement du potentiel d'abandon est observé sous radiolyse, aucune modification cinétique significative n'est mesurée au travers des profils de diffusion obtenus sur les deux alliages. Concernant l'alliage Zy4, ce résultat est cohérent concernant la vitesse d'oxydation vis-à-vis du potentiel de corrosion.

Pour ce qui est de l'alliage M5, il a été montré dans la littérature que l'augmentation du potentiel de corrosion libre de l'alliage M5<sup>®</sup> entraîne un accroissement sensible de sa vitesse d'oxydation [Tupin, 2005]. Typiquement, un facteur d'accélération de l'ordre de 2 a été mesuré pour une différence de potentiel imposé de +300 mV par rapport au potentiel d'abandon [Tupin, 2015]. Il est probable que la différence de potentiel engendrée par la radiolyse ne soit pas suffisamment importante ( $\Delta E = +30\text{mV} / \text{Pt}$ ) pour induire un impact cinétique. De même, si le contrôle cinétique est effectivement lié à une étape se produisant à l'interface externe [Tupin, 2005 ; Jeong, 1995], il est possible que les essais soient trop courts et la dose reçue trop faible pour observer un effet significatif.



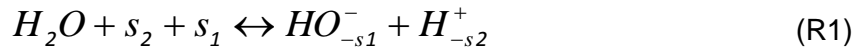
### 5.4.3 Hydruration de l'alliage Zy4

La vitesse d'hydruration est déterminée à la fois par la vitesse de réduction-désorption de l'hydrogène et celle de l'absorption dans l'oxyde. Ces deux vitesses sont de plus liées à celle de l'oxydation. Ce processus de prise d'hydrogène par le matériau est *de facto* fortement dépendant des réactions mises en jeu à la surface et devrait donc logiquement être affecté par la radiolyse de l'eau que ce soit sous ou hors faisceau. Il est donc étonnant d'observer que le profil de pénétration du deutérium dans l'oxyde formé sur l'alliage M5® n'est pas perturbé par le phénomène de radiolyse alors même que l'impédance réelle à haute fréquence de l'échantillon sous faisceau est significativement diminuée par rapport à celles des deux autres échantillons (ce qui traduit l'effet des espèces radiolytiques générées près de la surface sur le processus de transfert de charges à cette interface).

En revanche, la radiolyse de l'eau affecte apparemment les profils de deutérium obtenus sur l'alliage Zy4. En effet, le flux de diffusion du deutérium dans la couche formée sur l'échantillon hors faisceau est supérieur à ceux des échantillons hors radiolyse et sous faisceau. Ce résultat implique que les espèces radiolytiques stables qui accèdent au compartiment hors faisceau augmentent la vitesse d'absorption de l'hydrogène à l'interface externe. En revanche, la radiolyse des groupements hydroxyles, localement sur la surface de l'oxyde, par la présence du faisceau annihilent vraisemblablement l'effet de ces espèces stables observé sur l'échantillon hors faisceau [Le caër, 2011]. Soulignons la cohérence entre les profils de diffusion du deutérium et les impédances réelles à haute fréquence de la couche. En effet, l'augmentation de l'impédance réelle dans cette gamme de fréquence traduit la diminution de la vitesse de transport / transfert de charges comme, par exemple, la réduction du flux d'électrons dans la couche d'oxyde. Si ce flux électronique diminue, la vitesse de désorption du dihydrogène gazeux décroît à la surface du fait de la décroissance de la densité d'électrons. La conséquence est un accroissement de la quantité de deutérium absorbé en raison du caractère compétitif entre les processus de réduction-désorption et l'absorption.

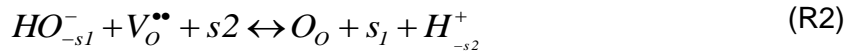
Que pouvons proposer comme mécanismes réactionnels pour expliquer l'évolution de la quantité d'hydrogène absorbé par la couche formée sur l'échantillon de Zy4 hors faisceau ?

Pour le mécanisme de corrosion hors irradiation, nous supposons tout d'abord une réaction d'adsorption dissociative de la molécule d'eau en surface (R1) [Dali, 2007] :



où  $s_1$  et  $s_2$  sont respectivement des sites cationiques et anioniques.

Les anions  $OH^-$  réagissent à l'interface externe avec les lacunes anioniques pour former un oxygène en position normale dans le réseau de zircone et des protons adsorbés (R2) :



où  $V_O^{\bullet\bullet}$  et  $O_O$  sont, respectivement, les lacunes d'oxygène et les anions en position normale dans le réseau.

La réaction de désorption de l'hydrogène mettant en jeu les électrons dans l'oxyde peut s'écrire de la façon suivante (R3a):



Les protons adsorbés peuvent également s'intégrer dans les sites interstitiels de l'oxyde sous forme protonique (R3b) :



Où  $H_i^\bullet$  sont les protons interstitiels dans la zircone.

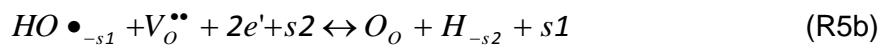
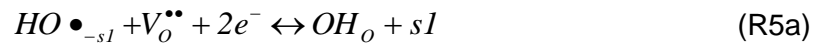
Cette réaction de consommation des protons adsorbés est en compétition avec la réaction (R3a).

En conditions de radiolyse en milieu hydrogéné, il semble raisonnable de considérer la présence de radicaux  $OH^\bullet$  et de peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ , en tant qu'espèces radiolytiques majoritaires dans le milieu radiolysé [IAEA,1998].

Nous pouvons envisager une adsorption dissociative avec rupture homolytique de la liaison du peroxyde d'hydrogène suivant la réaction (R4) :



La réactivité des radicaux  $OH \bullet$  peut ensuite s'exprimer soit en produisant des ions hydroxyles en position normale dans le réseau sur un site anionique (R5a) soit en produisant des hydrogènes (neutres) adsorbés (R5b) :



où  $OH_o$  est un groupement  $OH^-$  en position normale sur un site anionique.

L'absorption des ions hydroxyles dans le réseau peut alors se traduire par une augmentation significative de la quantité d'hydrogène absorbé par la couche

En revanche, la réaction (R5b) va induire une réaction de réduction-désorption différente de celle de (R3a). On peut effectivement envisager dans ce cas une réaction du type Butler-Volmer (R6a) :



et une réaction d'absorption de l'hydrogène faisant intervenir  $H_{-s2}$  (R6b) :



En considérant la présence de ces nouvelles espèces, nous pouvons supposer que la vitesse de réaction (R6a) est significativement plus lente et/ou que l'hydrogène neutre s'intègre plus facilement en position interstitielle dans la couche. Ces hypothèses pourraient expliquer l'écart de la quantité de deutérium absorbé dans l'oxyde formé sur l'échantillon hors faisceau comparativement à celle du matériau oxydé dans des conditions non ionisantes. En revanche, comme déjà proposé précédemment, la radiolyse des groupements hydroxyles, localement à la surface de l'oxyde, augmenterait la vitesse de désorption au détriment de l'absorption de

l'hydrogène par la couche dans le cas de l'échantillon sous faisceau et compenserait *in fine* l'action des espèces radiolytiques stables. [Le caër, 2011]

#### 5.4.4 Dissolution de la couche d'oxyde

Une faible quantité de zirconium a été mesurée après l'expérience de corrosion de l'alliage Zircaloy-4 sous radiolyse. Cette quantité de zirconium en solution correspond à 10 nm de zircone dissout lors des 24 heures de corrosion sous radiolyse. Cette valeur paraît élevée et peu réaliste. En réacteur, cette vitesse de dissolution impliquerait des quantités industrielles de zirconium en solution. Quoi qu'il en soit, il semblerait que le processus de dissolution de la couche d'oxyde soit favorisée par les espèces radiolytiques et se produit probablement dans le cœur des REP. Cependant, ces résultats sont à confirmer avec des expériences supplémentaires en mesurant précisément la composition des solutions par l'ICP-MS. [Nishino, 1997]

### 5.5 Conclusion

Le principal objectif de cette partie était d'étudier l'influence de la radiolyse sur la vitesse de corrosion des alliages Zy4 et M5<sup>®</sup>. Trois types de mesures ont été réalisées, des mesures électrochimiques pour estimer l'effet de la radiolyse sur les spectres d'impédance des couches d'oxyde, des analyses ICP-optique pour évaluer la dissolution de la couche d'oxyde et des analyses SIMS après 24h d'exposition isotopique sous radiolyse pour déterminer l'effet de la radiolyse sur le flux de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans la couche et donc, respectivement, la vitesse d'oxydation et d'hydruration des alliages sous radiolyse. Les mesures électrochimiques in-situ révèlent que, quel que soit le matériau, le potentiel de corrosion des échantillons sous faisceau est toujours plus élevé que celui des échantillons hors faisceau. D'autre part, notamment à haute fréquence, l'impédance réelle de l'échantillon sous faisceau est inférieure à celle de l'échantillon hors faisceau. Elle tend à basse fréquence vers celle de ce dernier. La radiolyse au niveau de la surface affecterait principalement l'impédance électrochimique à haute fréquence. Deuxièmement, les analyses d'ICP optique montrent une légère dissolution de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 sous radiolyse. Ensuite, quel que soit l'alliage, les profils SIMS de diffusion de l'oxygène 18 sont similaires et *de facto* indépendants des conditions d'oxydation ce qui montre l'absence d'effet significatif de la radiolyse sur la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium pendant 24 heures d'exposition isotopique dans nos conditions de radiolyse.

Enfin, la présence des espèces radiolytiques stables aurait tendance à augmenter la prise d'hydrogène du Zy4 mais, sous faisceau, le profil de diffusion de l'hydrogène est très proche de celui obtenu dans un milieu non radiolysé.

Pour conclure, l'effet de la radiolyse est relativement faible pendant le temps investigué. Nous ne pouvons cependant pas conclure définitivement à l'absence d'impact en réacteur compte tenu des écarts de débit de dose entre les expérimentations menées au cours de notre étude (65 Gy/s) et les conditions d'irradiation en réacteur (10 000 Gy/s). Des essais plus longs à l'aide d'autres dispositifs expérimentaux ou d'autres types de rayonnements semblent nécessaires pour asseoir ces premières conclusions.

## Conclusion générale

La corrosion de l'alliage Zircaloy-4 (Zr-1,3Sn-0,2Fe-0,1Cr), actuellement utilisé comme matériau de gainage dans les REP, représente un facteur limitant la durée de vie des assemblages combustibles, notamment en raison des vitesses d'oxydation et d'hydruration de cet alliage relativement élevées à fort taux de combustion. Les enjeux énergétiques actuels ont donc encouragé les industriels à développer des alliages de zirconium plus performant que le Zircaloy-4 en termes de résistance à la corrosion comme l'alliage M5<sup>®</sup> (Zr-1Nb). Cependant, les mécanismes de corrosion de ces matériaux ne sont pas encore totalement élucidés, surtout sous irradiation dans le cœur des REP.

L'objectif de ce travail était, de ce fait, d'améliorer la compréhension de l'impact de l'irradiation sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium et d'apporter des éléments de réponse quant au meilleur comportement de l'alliage M5<sup>®</sup> en REP.

Or l'irradiation dans le cœur modifie toutes les parties constitutives du système réactionnel : la matrice métallique, l'oxyde et le milieu primaire. Nous avons donc essayé de quantifier l'impact cinétique de l'irradiation de chacune de ces composantes par l'utilisation de rayonnements faiblement activants.

### Bilan sur l'effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la corrosion des alliages de zirconium



Dans ce cadre, notre objectif était de comprendre l'effet intrinsèque des modifications cristallines et des défauts induit par l'irradiation de la matrice métallique en réacteur sur la corrosion du gainage combustible. Pour ce faire, des conditions d'irradiation aux ions ont été judicieusement choisies pour séparer et déconvoluer l'effet de chaque modification microstructurale. Les effets de l'amorphisation des phases de Laves, de l'augmentation de la concentration en fer dans la matrice métallique de l'alliage Zy4, de l'endommagement balistique du métal et pour finir, de la précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb dans le cas de l'alliage M5<sup>®</sup> ont notamment été étudiés par ce biais.

Premièrement, l'amorphisation des phases de Laves n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium. Dans l'état actuel de nos investigations, l'augmentation de la concentration en fer de la matrice métallique du Zircaloy-4 ne joue pas un rôle cinétique prépondérant. Cependant, le niveau d'enrichissement est toutefois très local et n'a pas pu être expérimentalement quantifié que ce soit après implantation ou après essai de corrosion. Enfin, la présence des boucles <a> induites par l'endommagement balistique de la matrice métallique a un effet accélérateur sur la vitesse d'oxydation au-delà d'un seuil critique en termes de densité et de taille des boucles de dislocation. Cet effet se manifeste principalement par un coefficient de diffusion de l'oxygène et une concentration superficielle en oxygène 18 plus élevée dans les couches d'oxyde formées sur un substrat irradié ce qui induit une augmentation du flux de diffusion de l'oxygène après exposition isotopique. Ces boucles peuvent influencer sur l'équilibre de la réaction d'oxydation à l'interface interne en modifiant, en particulier, la concentration en lacunes anioniques mais elles peuvent également agir sur les propriétés mécaniques du substrat en le durcissant. Ce durcissement se traduit, d'après les analyses en micro-diffraction et MET, par une élévation des contraintes de compression, la présence de microfissures, une modification de la texture et une désorientation des grains dans la couche formée sur le matériau irradié aux protons en température. Ces modifications des propriétés microstructurales de la couche participe certainement à la perte du caractère protecteur et de l'augmentation du flux de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

L'irradiation de l'alliage M5<sup>®</sup> aux protons entraîne la formation de boucles <a> ainsi que la précipitation d'aiguilles de  $\beta$ -Nb comme en réacteur. Le flux de diffusion de l'oxygène dans la

couche et la vitesse d'oxydation de ce matériau irradié sont nettement plus faibles que ceux de son homologue non irradié. D'après la littérature, la vitesse d'oxydation de cet alliage est dépendante de la concentration en niobium en solution solide dans le métal [Barberis, 2004][Jeong, 2003]. La précipitation des aiguilles de  $\beta$ -Nb diminue probablement la concentration en niobium en solution solide dans le métal et *in fine* dans l'oxyde. Cette évolution de la teneur en niobium est certainement à l'origine de la décroissance de la vitesse d'oxydation après irradiation aux protons à 350°C et s'oppose probablement à l'effet accélérateur des boucles <a>. Ce résultat permet d'expliquer en partie le meilleur comportement en corrosion de l'alliage M5<sup>®</sup> comparativement à l'alliage Zy4 dans le cœur des réacteurs nucléaires.

**Tableau : Effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la corrosion des alliages de zirconium : (0) aucun effet, (+) effet accélérateur ou (-) effet inhibiteur.**

Matériau	Boucles <a>	Amorphisation des phases de Laves	Augmentation de la concentration en fer	Précipitation des aiguilles de $\beta$ -Nb (Diminution de la concentration en niobium en solution solide dans l'alliage)
Zy4	++	0	0	
M5 <sup>®</sup>	+	0		- -

#### Bilan sur l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la corrosion des alliages de zirconium

Lors d'études antérieures, il a été mis en évidence que l'irradiation de la couche d'oxyde par les ions entraîne des modifications conséquentes de la vitesse d'oxydation des deux alliages de zirconium étudiés. Notre objectif au cours de cette thèse était d'identifier les effets cinétiques des défauts induits par les interactions électroniques et nucléaires dans l'oxyde. Tout d'abord, nous avons utilisé une technique, la spectroscopie Raman, capable de détecter les défauts d'irradiation générés par les interactions balistiques des ions dans les couches d'oxyde (défauts sous la forme  $[V_o \cdot V_o \cdot]$  d'après la littérature). Premièrement, quel que soit l'alliage, les interactions électroniques dans la couche n'ont pas d'effet significatif sur la vitesse de corrosion. De plus, la microstructure de l'oxyde est identique entre une couche irradiée et non irradiée. Ce constat signifie que les effets cinétiques observés ne s'expliquent pas par une évolution de la microstructure de l'oxyde.

Pour l'alliage Zy4, sa vitesse d'oxydation augmente avec le niveau d'endommagement. Cette augmentation résulte principalement, après irradiation, d'un accroissement de la concentration superficielle et du coefficient de diffusion de l'oxygène 18 dans la couche. De plus, les variations de vitesse suivent celle de la quantité de défauts dans l'oxyde. D'autre part, la température d'irradiation influe légèrement sur la quantité de défauts dans la couche mais les effets sur la cinétique restent marqués.

Par ailleurs, la stabilité des défauts dans la couche n'excède pas trois semaines pour un endommagement initial de 0,35 dpa dans l'oxyde. Sachant qu'il faut sept semaines pour générer cet endommagement en REP, avons-nous finalement ces défauts dans les oxydes formés en réacteur ?

Nous avons également étudié les effets synergiques de l'hydruration et de l'irradiation de l'oxyde sur la vitesse d'oxydation de l'alliage Zy4. Les résultats révèlent qu'ils se cumulent et peuvent expliquer en grande partie l'accélération « phase III » de l'alliage. Pour finir, nous avons également montré dans ce manuscrit de thèse que l'irradiation de l'oxyde formé sur l'alliage Zy4 ne modifie pas la Fraction d'Hydrogène Absorbé (FHA) de celui-ci. C'est-à-dire que l'augmentation de la vitesse d'oxydation de l'alliage est proportionnelle à celle de la prise d'hydrogène.

En termes d'interprétation, les hypothèses suivantes ont été envisagées :

- L'irradiation aux ions engendre une « érosion » des joints de grains c'est à dire une modification de la structure et de la taille des joints ;
- les défauts lacunaires en volume génèrent des chemins de diffusion de l'oxygène supplémentaires à l'origine de l'accélération.

A partir de cette hypothèse, et en s'inspirant des lois de Hart et Smeltzer, un modèle cinétique utilisant la relation entre l'évolution de la concentration de défauts, traduite par la variation d'intensité de la bande Raman à  $710\text{ cm}^{-1}$ , et le flux de diffusion de l'oxygène dans la couche a été proposé. Il permet de simuler de manière satisfaisante les courbes cinétiques obtenues après irradiation.

Concernant l'alliage M5®, sa vitesse d'oxydation diminue avec l'endommagement de la couche d'oxyde. Cette diminution de la vitesse d'oxydation résulte principalement d'une réduction de la concentration superficielle en oxygène 18 après exposition isotopique. Cependant, au-delà d'un certain niveau d'endommagement, le coefficient et le flux de diffusion de l'oxygène augmentent par rapport du matériau non irradié. Nous avons donc deux phénomènes compétitifs dont les conséquences cinétiques sont opposées. D'autre part, peu d'effet de la température d'irradiation a été observé.

Par ailleurs, le processus qui engendre une diminution de la concentration superficielle après irradiation est très stable en conditions REP. Le coefficient de diffusion de l'oxygène diminue, quant à lui, avec la réduction de la concentration en défauts d'irradiation dans la couche. De plus, ces défauts dans l'oxyde sont détectés jusqu'à 100 jours en conditions REP pour une irradiation à un niveau d'endommagement de 0,35 dpa. Les défauts sont donc beaucoup plus stables que ceux produits dans l'oxyde formé sur l'alliage Zy4. Sachant qu'il faut sept semaines pour générer cet endommagement, il est fort probable que l'on retrouve ces défauts dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage M5® en REP. De plus, nous avons observé dans l'oxyde, après irradiation, la présence de zones enrichies en Nb ainsi qu'une diminution de la concentration superficielle du Nb en surface. La diminution de la concentration en niobium ségrégué en surface ainsi que l'apparition de larges zones enrichies en Nb pourraient indiquer une diminution de la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde.

Pour finir, nous avons également une diminution marquée de la FHA de l'alliage après irradiation de la couche.

En termes d'interprétation, la diminution de la concentration superficielle en  $\text{O}^{18}$  après irradiation peut s'expliquer de deux façons :


1. Premièrement, cet effet serait dû à la diminution du niobium en solution solide dans l'oxyde. Cette interprétation serait d'ailleurs en lien avec les effets, relativement similaires, observés lors de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse d'oxydation de l'alliage. De plus, un mécanisme de diffusion volumique de l'oxygène dans la couche référence est absent dans la couche irradiée. Il est probable que la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde soit un paramètre important sur ce mécanisme mais il reste inexpliqué en l'état.
2. Deuxièmement, cet effet serait dû à une modification du champ de potentiel en surface de l'oxyde modifiant la réaction chimique d'absorption de l'oxygène à l'interface externe. Cette hypothèse pourrait, par ailleurs, expliquer la variation de la FHA du matériau après irradiation.

Pour finir, l'augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche serait cohérente avec la concentration en défauts visible par spectroscopie Raman. Nous aurions alors un comportement analogue à l'alliage Zy4, c'est-à-dire que les défauts lacunaires engendrent des chemins de diffusion supplémentaires pour l'oxygène dans la couche.

Après ces résultats, nous pourrions nous demander pourquoi le fabricant introduit une concentration en niobium aussi importante dans l'alliage M5® puisque son effet est néfaste vis-à-vis de la corrosion. La réponse concerne principalement les propriétés de croissance sous flux neutronique de l'alliage [Doriot, 2015]. En effet, la concentration en niobium en solution

solide dans l'alliage M5<sup>®</sup> diminue fortement la croissance du matériau lors de son irradiation par les neutrons, d'où sa présence en relativement grande quantité.

**Tableau : Effet de l'irradiation de l'oxyde sur la corrosion des alliages de zirconium : (0) aucun effet, (+) effet accélérateur ou (-) effet inhibiteur.**

Matériau	Défauts induits par les interactions électroniques dans l'oxyde	Défauts induits par les interactions nucléaires dans l'oxyde	Diminution du niobium en solution solide dans l'oxyde (apparition de zones enrichies)
Zy4	0	++	
M5 <sup>®</sup>	0	+	- -

### Bilan sur l'effet de la radiolyse de l'eau sur la corrosion des alliages de zirconium

Ce chapitre avait pour objectif d'estimer l'effet de la radiolyse de l'eau sur la corrosion des alliages de zirconium. Pour cela, nous avons effectué des essais de corrosion avec un instrument relativement original permettant d'effectuer un suivi *in situ*, de l'oxydation sous radiolyse des matériaux par mesures électrochimiques.

Premièrement, ces mesures électrochimiques *in-situ* révèlent que, quel que soit le matériau, le potentiel de corrosion des échantillons sous faisceau est toujours plus élevé que celui hors faisceau. D'autre part, notamment à haute fréquence, l'impédance réelle de l'échantillon sous faisceau est inférieure à celle de l'échantillon hors faisceau. Elle tend à basse fréquence, vers celle de ce dernier. La radiolyse au niveau de la surface affecterait principalement l'impédance électrochimique à haute fréquence. Ce résultat est certainement dû à la présence des espèces radiolytiques produites à l'interface externe.

Deuxièmement, les analyses d'ICP optique montrent une légère dissolution de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 sous radiolyse.

Ensuite, quel que soit l'alliage, les profils SIMS de diffusion de l'oxygène 18 sont similaires et *de facto* indépendants des conditions d'oxydation ce qui révèle l'absence d'effet de la radiolyse, dans ces conditions, sur l'oxydation des alliages de zirconium. Cependant, les espèces radiolytiques les plus stables pourraient modifier la prise d'hydrogène de l'alliage Zy4 mais ce résultat nécessite d'être étayé avec d'autres manipulations.

Les expériences réalisées pour quantifier l'effet de la radiolyse de l'eau sur la corrosion des alliages de zirconium n'ont pas mis en évidence beaucoup de changement comparativement aux alliages hors radiolyse. Cependant, l'effet de la radiolyse de l'eau sur la dissolution de la couche d'oxyde doit être vérifié.

L'irradiation en réacteur de l'alliage Zy4, que ce soit de la matrice métallique, en générant des boucles <a>, ou de l'oxyde, en générant des défauts lacunaires dans l'oxyde (si présent en REP) devrait théoriquement augmenter la vitesse d'oxydation de cet alliage. L'hydruration de l'alliage engendre également une augmentation de sa vitesse d'oxydation. Avec ces différents effets observés, nous pouvons expliquer en grande partie l'accélération dite de « phase III » de l'alliage Zy4 à haut taux de combustion dans les REP. Concernant l'alliage M5<sup>®</sup>, que ce soit par irradiation de la matrice métallique en générant des aiguilles de  $\beta$ -Nb ou de l'oxyde en produisant des zones enrichies en Nb, l'irradiation de l'alliage a tendance à diminuer la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde. Ce constat aurait pour conséquence une vitesse d'oxydation de l'alliage plus faible. A cela, il faut ajouter une prise d'hydrogène de l'alliage irradié nettement plus faible comparativement à l'alliage Zy4. En conséquence, avec ces différences, nous pouvons expliquer le meilleur comportement de l'alliage M5<sup>®</sup> en réacteur comparativement à l'alliage Zy4. Cependant, la production des boucles <a> dans la matrice métallique ainsi que les défauts lacunaires dans l'oxyde pourraient augmenter la vitesse d'oxydation de l'alliage M5<sup>®</sup> à haut niveau d'endommagement.



## Perspectives

Pour améliorer la compréhension des effets de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium, il serait intéressant, à l'avenir, d'effectuer des mesures de densité de boucles de dislocation  $\langle a \rangle$  dans la matrice métallique irradiée ainsi que d'effectuer des essais de dureté du métal après irradiation. Ces analyses confirmeraient (ou infirmeraient) si il existe un lien entre l'augmentation de la dureté du métal et la densité de boucles de dislocation. Il serait par ailleurs possible d'établir la relation entre ces deux paramètres et la vitesse d'oxydation des deux alliages. Nous pourrions notamment expliquer pourquoi, contrairement aux protons en température, nous avons peu d'effet de l'irradiation de la matrice métallique de l'alliage Zy4 avec les ions Zr de 6 MeV à une fluence de  $4.10^{14}/\text{cm}^2$ .

Il serait également intéressant d'étudier l'influence des boucles  $\langle c \rangle$  sur la corrosion des alliages en irradiant les matériaux avec des protons en température au-delà de 5 dpa.

La FHA n'a pas pu être mesurée pour les alliages de zirconium avec la matrice métallique irradiée. Il serait donc intéressant de mesurer la teneur en hydrogène dans les matériaux irradiés, notamment celle de l'alliage M5<sup>®</sup> après quelques semaines d'oxydation.

Pour conclure quant aux effets de l'irradiation de la couche d'oxyde dans le cœur des REP, il serait intéressant d'analyser par spectroscopie Raman des couches d'oxydes formées sur les alliages irradiés en REP à différents cycles (1-6 cycles). Ces analyses indiqueraient si nous avons des défauts d'irradiation dans les couches d'oxyde irradiées dans le cœur du réacteur.

Dans le cadre de la caractérisation des défauts d'irradiation dans l'oxyde et de la compréhension des modifications qui ont lieu sur les spectres Raman des couches d'oxydes irradiées, il serait intéressant d'effectuer des simulations par dynamique moléculaire des spectres Raman des couches d'oxydes avec insertion de défauts de types F ou de lacunes dans une zircone monoclinique.

Puis, de nombreuses données de  $\mu$ -DRX par rayonnement synchrotron n'ont pas pu être exploitées pour des raisons de temps. Il serait donc intéressant de finir le dépouillement des résultats et tracer, par exemple, des profils de désorientation et de concentration des phases dans les couches d'oxyde irradiées ou non.

Ensuite, nous nous sommes limités à travailler sur des couches d'oxyde pré-transitoires dans ces travaux de thèse. Or, dans le cœur du réacteur, les oxydes à haut taux de combustion notamment, sont nettement plus épais que  $1,5 \mu\text{m}$ . Il serait donc intéressant d'effectuer des analyses similaires avec des oxydes post-transitoires et en injectant un gradient d'endommagement plus élevé en surface de l'oxyde pour être représentatif d'un oxyde irradié en réacteur (la partie externe de l'oxyde étant la plus ancienne et par conséquent, la plus endommagée).

Finalement, pour observer un effet de la radiolyse sur les profils de diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxyde, il serait intéressant d'effectuer des expositions isotopiques de plus de 24 heures sous radiolyse et avec un débit de dose plus élevé que  $65 \text{ Gy/s}$  pour se rapprocher des  $10000 \text{ Gy/s}$  présents dans le cœur d'un REP. Par ailleurs, ces expérimentations confirmeraient la possible dissolution de la couche d'oxyde par les espèces radiolytiques mais les solutions devront alors être dosées par ICP-MS (spectroscopie de masse).

## Bibliographie

[ABRIATA, 1982] J.P. Abriata, **"The Nb-Zr system"** *Bulletin of alloy phase diagrams*, 3, (1982, 34-44.

[ABROMEIT, 1994] C. Abromeit, **"Aspects of simulation of neutron damage by ion irradiation"**, *Journal of Nuclear Materials*, 216, (1994), 78-96.

[AIEA, 1998] AIEA, **"Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants"** AIEA-TECDOC-996, (1998).

[ALLEN, 1952] A.O. Allen and al. **"Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation"**, *Journal of Physical Chemistry*, 56, 575-586, 1952.

[Auclair, 2001] M.G. Auclair, **« Détermination des rendements radiolytiques primaires alpha en milieu alcalin »** Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2001.

[BARBERIS, 1995] P. Barberis, **"Zirconia powders and Zircaloy oxide films : tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests"**, *Journal of Nuclear Materials*, 226, 34-43, (1995).

[BARBERIS, 2002] P. Barberis and al. **"Role of the second phase particles in zirconium binary alloys"**, *Zirconium in the Nuclear Industry, 13<sup>th</sup> international symposium*, ASTM STP 1423, 33-58, 2002.

[BARBERIS, 2004] P. Barberis, D. Charquet, V. Rebeyrolle **"Ternary Zr-Nb-Fe(O) phase diagram at 853K and corrosion behavior in domain Nb<0.8%"**, *Journal of Nuclear Materials*, 326, 163-174, 2004.

[Bérerd, 2003] N. Bérerd, **"Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'urarium dans la zircone"**, Thèse IPNL, 2003.

[Billamboz, 2007] N. Billamboz **"Radiolyse du système eau / polyethylene. Application au stockage d'eau tritiée en bonbonne polyéthylène"**, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2007.

[BISOR, 2010] C. Bissor, **"Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP – Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4"**, Thèse de Doctorat, CEA, Université d'Evry, (2011).

[Blat, 1996] M. Blat and D. Noel, **"Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys"**, *Zirconium in the Nuclear Industry: 11<sup>th</sup> International Symposium*, ASTM STP 1295 (1996) 319.

[Blat, 2000] M. Blat, L. Legras, D. Noel and H. Amanrich, "**Contribution to a better understanding of the detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of Zircaloy-4 cladding materials**", *Zirconium in the Nuclear Industry : 12<sup>th</sup> International Symposium*, ASTM STP 1354 (2000) 563.

[BOSSIS, 1999] P. Bossis, "**Mécanismes de corrosion du zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces**", Thèse de Doctorat, CEA, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1999).

[BOSSIS, 2005] P. Bossis, D. Pêcheur, K. Hanifi, J. Thomazet and M. Blat, "**Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteen International Symposium*, ASTM STP 1467, (2005), 494-525.

[BOUVIER, 2000] P. Bouvier and G. Lucazeau, "**Raman spectra and vibrational analysis of nanometric tetragonal zirconia under high pressure**", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, (2000), 569-578.

[BOUVIER, 2001] P. Bouvier, J. Godlewski and G. Lucazeau, "**A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure-temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation**", *Journal of Nuclear Materials*, 300, (2001), 118-126.

[Buckley, 1980] S.N. Buckley and S.A. Manthorpe, "**Dislocation loop nucleation and growth in zirconium-2.5 wt% niobium alloy during 1 MeV electron irradiation**", *Journal of Nuclear Materials*, 90, 169-174, 1980.

[CARPENTER, 1973] G.J.C. Carpenter, "**The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium**", *Journal of Nuclear Materials*, 48, (1973), 265-266.

[CHARQUET, 1998b] D. Charquet, "**Improvement of the uniform corrosion resistance of Zircaloy-4 in the absence of irradiation**", *Journal of Nuclear Materials*, 160, (1988b), 186-195.

[CHOO, 1995] K.N. Choo, S.I. Pyun, Y.S. Kim "**Oxidation and hydrogen uptake of Zr based Nb alloys at 400°C under 10 Mpa H<sub>2</sub>O steam atmosphere**", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 226, 1995, 9-14.

[COSTANTINI, 2013] J.M. Costantini, F. Beuneu and W.J. Weber, "**Radiation damage in cubic-stabilized zirconia**", *Journal of Nuclear Materials*, 440, (2013), 508-514.

[Cournil, 1977] M. Cournil and G. Thomas, *Journal de Chimie-Physique*, 74, 545, 1977.

[COX, 1965] B. Cox, C. Roy "**Transport of Oxygen in oxidation Films on Zirconium determined by the nuclear reaction  $^{17}\text{O} (^3\text{H}, \alpha)^{16}\text{O}$** ", Canadian Report, AECL-2350, 1965.

[COX, 1969] B. Cox "**Processes occurring during the breakdown of oxide film on Zirconium alloy**", *Journal of Nuclear Materials*, 29, 1969, 50-66.

[COX, 1997] B. Cox and H.I. Sheikh, "**Redistribution of alloying elements during zircaloy-2 oxidation**", *Journal of Nuclear Materials*, 210, (1994), 17.

[Cox, 2005] B. Cox, "**Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys**", *Journal of nuclear Materials*, 336, 331-368, 2005.

[DALI, 2007] Y. Dali, "**Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes**", Thèse de Doctorat, CEA, Ecole National Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2007).

[Dali, 2012] Y.Dali and al., *Journal of Nuclear Materials*, 2012.

[Dayal, 2013] P. Dayal and al. "**Effect of double ion implantation and irradiation by Ar and He ions on nano-indentation hardness of metallic alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 438, 108-115, 2013.

[DOLLINS, 1983] C.C. Dollins, M. Jurish "**A model for the oxidation of zirconium based alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 113, 19-24, 1983.

[DORIOT, 2005] S. Doriot, D. Gilbon, J.L. Béchade, M.H. Mathon, L. Legras and J.P. Mardon, "**Microstructural stability of M5™ alloy irradiated up to high burnup neutron fluences**", *Zirconium in the Nuclear Industry*, 1467, (2005), 175-199.

[DORIOT, 2015] S.Doriot and al. "**Microstructural evolution of M5™ alloy irradiated in PWRs up to high fluences – comparison with other Zr-based alloys**", *Zirconium in the nuclear industry*, ASTM STP 1543, 759-799, 2015.

[ELLIOT, 2009] A.J. Elliot, "**The Reaction set, rate constant and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 20° to 350°C based on information available in 2008**", Nuclear Platform research and development, report, 2009.

[ELLS, 1968] C.E. Ells, "**Hydride precipitates in zirconium alloy**", *Journal of Nuclear Materials*, 28, (1968), 129-151.

[ELOFF, 1993] G.A. Eloff, C.J. Greyling, P.E. Viljoen "**The role of space charge in the oxidation of Zircaloy-4 between 350°C and 450°C in air**", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 199, 1993, 285-288.

[EVANS, 1978] H.E. Evans, D.J. Norfolk, T. Swan "**Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in protective oxide layers**", *Journal of the electrochemical society: Solid Stat Science and Technology*, 125, 1978, 1180-1185.

[FAKHFAKH, 2010] S. Fakhfakh, O. Jbara, S. Rondot, A. Hadjadj, J.M. Patat and Z. Fakhfakh, "**Analysis of electrical charging and discharging kinetics of different glasses under**

**electron irradiation in a scanning electron microscope**", *Journal of Applied Physic*, 108, (2010), 093705.

[Feaugas, 2009] X. Feaugas and E. Conforto, **"Influence de l'hydrogène sur la corrosion de l'alliage AFA2G et détermination des énergies d'activation associées (alliage vierge et alliages pré-hydrurés)"**, communication interne CEA, (2003).

[Fricke, 1966] H. Fricke and E.J. Hart, **Chemical dosimetry dans Radiation dosimétrie**, Academic Press New York, 1966.

[FROMHOLD, 1976] A.T. Fromhold **"Theory of metal oxidation"**, Vol. 2, Space charge North-Holland, New-York, 1993.

[Garde, 1994] A. M. Garde, A. R. Pati, M. A. Krammen, G. P. Smith and R. K. Endter, **"Corrosion Behavior of Zircaloy-4 Cladding with Varying Tin Content in High-Temperature Pressurized Water Reactors"**, Zirconium in the Nuclear Industry: 10<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1245 (1994) 760.

[Garner, 2007] G.L. Garner, B.A. Hilton and E. Mader, **"Performance of alloy M5™ cladding and structure"**, 2007 LWR Fuel Performance Meeting/Top Fuel, (2007).

[Garzarolli, 1996] F. Garzarolli, Y. Broy and R. A. Busch, **"Comparison of the long-time corrosion behavior of certain Zr alloys in PWR, BWR, and laboratory tests"**, Zirconium in the Nuclear Industry: 11<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) 12.

[GIBERT, 1999] C. Gibert, **"Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zircone dans le cadre de l'étude de la corrosion du Zy4 en milieu REP"**, thèse de doctorat, CEA, Ecole Centrale de Paris, (1999).

[GILBON, 2008] D. Gilbon, **"Les matériaux de gaines et d'assemblage"** Les combustibles Nucléaires, monographie de la DEN, *Edition du Moniteur*, Paris, (2008), 38.

[GODLEWSKI, 1991] J. Godlewski, J.P. Gros, M. Lambertin, J.F. Wadier and H. Weidinger, **"Raman spectroscopy study of the tetragonal-to-monoclinic transition in zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of <sup>18</sup>O"**, *Zirconium in the Nuclear Industry* : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, (1991), 416-436.

[GRANDJEAN, 1999] A. Grandjean, Y. Serruys **"Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature"**, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 273, 1999, 111-115.

[GUIPPONI, 1999] C. Guipponi, **"Effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la couche d'oxyde du zircaloy-4 oxydé"**, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon-I, (1999).

- [HIROKI, 2004] A. Hiroki and J.A. LaVerne « **Decomposition of hydrogen peroxide at water – ceramic oxide interface** », *Journal of Physical Chemistry*, 109, 3364-3370, 2005.
- [Hart, 1957] E.W. Hart, “**On the role of dislocations in bulk diffusion**”, *Acta Metall.* 5 (1957) 597.
- [IAEA, 1998] International Atomic Energy Agency, “**Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants**”, IAEA-TECDOC-996, Vienna, (1998).
- [Idrees, 2013] Y. Idrees and al. “**In situ study of defect accumulation in zirconium under heavy ion irradiation**”, *Journal of Nuclear Materials*, 433, 95-107, 2013.
- [Iltis, 1995b] X. Iltis, F. Lefebvre and C. Lemaignan, “**Microstructural study of oxide layers formed on zircaloy-4 in autoclave and in reactor. Part II : Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment**”, *Journal of Nuclear Materials*, 224, (1995), 121-130.
- [Iltis, 1996] X. Iltis, F. Lefebvre and C. Lemaignan, “**Microstruture evolutions and iron redistribution in zircaloy oxide layers : Comparative effects of neutron irradiation flux and irradiation damages**”, *Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium*, ASTM STP 1295, (1996), 242-264.
- [Jeong, 2003] Y. H. Jeong and al. “**Effect of  $\beta$  phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys**”, *Journale of Nuclear Materials*, 317, 1-12, 2003.
- [KIDO, 1993] T. Kido, “**A study on enhanced uniform corrosion of Zircaloy-4 cladding during hight burnup operation in PWR's**”, *Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, (1993), 449-455.
- [LE CAËR, 2011] S. Le Caër « **Water Radiolysis : Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub> production undert ionizing radiation** », *Water*, 3, 235-253, 2011.
- [LEFEBVRE, 1990] F. Lefebvre and C. Lemaignan, “**Analysis with heavy ions of the amorphisation under irradiation of Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> precipitates in Zircaloy-4**”, *Journal of Nuclear Materials*, 171, (1990), 223-229.
- [LEFEBVRE, 1997] F. Lefebvre and C. Lemaignan, “**Irradiation effects on corrosion of zirconium alloy claddings**”, *Journal of Nuclear Materials*, 248, (1997), 268-274.
- [LEMAIGNAN, 2002] C. Lemaignan, “**Physical phenomena concerning corrosion under irradiation of Zr Alloys**”, *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium*, ASTM STP 1423, (2002), 20-29.

[MARDON, 2000] J.P. Mardon, D. Charquet and J.Senevat, **"Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy"**, *Zirconium in the Nuclear Industry* : Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, (2000), 505-524.

[Métivier, 1992] A. métivier **"Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structural des poudres de zircone pures et dopées"**, thèse de l'institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.

[MOTTA, 1993] A.T.Motta, F. Lefebvre and C. Lemaignan **"Amorphisation of precipitates in Zircaloy under neutron and charged-particles irradiation"**, *Zirconium in the Nuclear Industry*: 9<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1132, 1991, 718-739.

[MOTTA, 2005] A.T. Motta, A. Yilmazbayhan, R.J. Comstock, J. Partezana, G.P. Sabol, B. Lai and Z. Cai, **"Microstructure and growth mechanism of oxide layers formed on Zr alloys studied with micro-beam synchrotron radiation"** *Zirconium in the Nuclear Industry* : Fourteenth International Symposium, ASTM STP 1467, (2005), 205-233.

[Mougel, 2001] C. Gibert-Mougel and al. **"Phase transformation of polycrystalline zirconia induced by swift heavy ion irradiation"**, *Journal of Nuclear Materials*, 295, 121-125, 2001.

[MOZUMDER, 1999] A. Mozumder **"Fundamentals of radiation chemistry"**, Academic Press, 1999.

[NISHINO, 1997] Y. Nishino, **"Formation and dissolution of oxide film on zirconium alloy in 288°C pure water under  $\gamma$ -ray irradiation"**, *Journal of Nuclear Materials*, 248, (1997), 292.

[PASTINA, 1997] B. Pastina, **"Etude sur la radiolyse de l'eau en relation avec le circuit primaire de refroidissement des réacteur nucléaires à eau sous pression"**, Thèse de doctorat, Université de Paris-sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, (1997).

[PÊCHEUR, 1993] D. Pêcheur, **"Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliages de Zr (Impact sur la cinétique d'oxydation d'alliage de Zr)"**, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1993).

[PORTE, 60] H.A. Porte, J.G. Schnizlein, V.C. Vogel, D.F. Fischer **"Oxidation of zirconium and zirconium alloy"**, *Journal of Electrochemical Society*, Vol 107, (1960), 506-515.

[Rebeyrolle, 2001] V. Rebeyrolle and A. Frichet, **"Impact des conditions de sollicitation du crayon de combustible sur les performances attendus du matériau de gainage"**, *Journal de Physique IV*, 11, (2001), 91-97.

[Sabol, 1975] G.P. Sabol and S.B. Dalgaard, *Journal of Electrochemical Society*, 122, 316, 1975.



[SALOT, 1996] R. Salot, **"Influence de la radiolyse sur la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium en milieu REP"**, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1996).

[SCHUSTER, 2012] B. Schuster, F. Fujara, B. Merk, R. Neumann, T. Seidl and C. Trautmann, **"Response behavior of ZrO<sub>2</sub> under swift heavy ion irradiation with and without external pressure"**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 277, (2012), 45-52.

[Serre, 2008] Aurélie Serre, **« Corrosion sous contrainte par l'iode du Zircaloy-4 : cinétiques de fissuration et influence de l'irradiation sur l'amorçage »**, thèse, INSA Lyon, 2008.

[SIMEONE, 2002] D. Simeone, D. Gosset, J.I. Bechade and A. Chevarier **"Analysis of the monoclinic-tetragonal phase transition of zirconia under irradiation"**, *Journal of Nuclear Materials*, 300, (2002), 27-38.

[SMELTZER, 1961] W. Smeltzer, R.R. Haering and J.S. Kirkaldy **"Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen"**, *Acta metallurgica*, Vol. 9, 1999, 880-885.

[SHISHOV, 2005] V.N. Shishov, N.M. Peregud, A.V. Nikulina et al **"Influence of Structure-Phase State of Nb Containing Zr Alloys on Irradiation-Induced Growth"** Zirconium in the Nuclear industry : 14<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1467, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005, 666-685.

[STEHLE, 1975] H. Stehle, W. Kaden, and R. Manzel, **"External corrosion of cladding in PWRs"**, *Nuclear Engineering and Design*, 33, (1975), 155-169.

[Surla, 1998] K. Surla, Thèse Grenoble, 1998.

[THOMAZET, 2005] J. Thomazet, A. Dalmais, Ph. Bossis, J. Godlewski, M. Blat and A. Miquet, **"The corrosion of the alloy M5<sup>TM</sup> : an overview"**, AIEA Technical Committee Meeting on behavior of high corrosion Zr-based alloys, (2005).

[THOME, 2006] T. Thomé, D. Braga, G. Blaise, J. Cousty, L. Pham Van and J.M. Costantini, **"Charging kinetics in virgin and 1 MeV-electron irradiated yttria-stabilized zirconia in the 300-1000 K range"**, *Materials Science and Engineering B*, 130, (2006), 177-183.

[TOURNADRE, 2013] L. Tournadre and al. **"Toward a better understanding of the hydrogen impact on the radiation induced growth of zirconium alloys"**, *Journal of Nuclear Materials*, 441, 222-231, 2013.

[Tupin, 2015] M. Tupin, C. Bisor, R. Verlet, F. Martin, P. Bossis, F. Jomard, P. Berger, S. Pascal, N. Nuns **"Hydrogen diffusion process and hydrogen trapping sites in the oxides formed on Zirconium Alloys during Corrosion in PWR Conditions"** submitted the 30<sup>th</sup> November 2014 in *Corrosion Science*

[TUPIN, 2015] M.Tupin, J. Hamann and al. **“Understanding of corrosion mechanisms of zirconium alloys after irradiation: Effet of ion irradiation of the oxide layers on the corrosion rate”**, Zirconium in the Nuclear Industry: 17<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP, 2015, 439-474.

[TUPIN, 2012] M. Tupin, J. Hamann, D. Cuisinier, J. Wang and P. Billaud, **“Effet de l’irradiation aux ions des couches d’oxyde sur la vitesse de corrosion des alliages de zirconium”**, Document technique DEN, (2012).

[TUPIN, 2005] M. Tupin, E. Freycenon, et J.P. Gozlan, **“Suivi in-situ de la corrosion du M5<sup>®</sup> par chronoampérométrie et spectroscopie d’impédance”**, Note technique CEA, 2005.

[Tupin, 2003] M. Tupin et al. **“Differences in reactivity of oxide growth during the oxidation of Zircaloy-4 in water vapour before and after the kinetic transition”**, Journal of Nuclear Materials, 317, 130-144, 2003.

[TUPIN, 2002] M. Tupin, **“Approfondissement des mécanismes d’oxydation de deux alliages de zirconium : Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d’eau. Comparaison des régimes cinétique limitants”**, Thèse de Doctorat, CEA, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2002).

[URBANIC, 1990] V.F. Urbanic and R.W. Gilbert, **“Effect of microstructure on the corrosion of Zr-2.5Nb Alloy”**, IAEA, *Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments*, IWGFPT/34, (1990), 262-272.

[URBANIC, 1991] V.F. Urbanic, R. Choubey and C.K. Chow, **“Investigation of variables that influence corrosion of zirconium alloys during irradiation”**, *Zirconium in the Nuclear Industry* : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, (1991), 665-682.

[VALDEZ, 2008] J.A. Valdez, Z. Chi and K.E. Sickafus, **“Light ion irradiation-induced phase transformation in the monoclinic polymorph of zirconia”**, *Journal of Nuclear Materials*, 381, (2008), 259-266.

[VERMOYAL, 2004] J.J. Vermoyal, A.Frichet, L.Dessemond **“Contribution to the understanding of the ZrNb(1%)O(0,13%) oxidation mechanism at 500°C in dry air”**, Journal of Nuclear Materials, Vol. 328, 2004, 31-45.

[WASSELIN, 2000] V. Wasselin, **“Processus primaires en chimie sous rayonnement – Influence du Transfert d’Energie Lineique sur la radiolyse de l’eau”**, Thèse de Doctorat, Université de Paris-sud, U.F.R. Scientifique d’Orsay, (2000).

[WALLWORK, 64] G.R. Wallwork, W.W. Smeltzer, C.J. Rosa **“The parabolic oxidation kinetics of alpha zirconium at 850 °C”**, *Acta Metallurgica*, Vol. 9, 1999, 12-15.

[Yoo, 2001] H.I. Yoo, B.J.Koo, J.O. Hong, I.S. Hwang, Y.H. Jeong **“A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy”**, Journal of Nuclear Materials, Vol. 299, 2001, 235-241.

[Ziegler, 1997] J.F. Ziegler, "**The stopping and ranges of ions in matter**", book, 1997.

[Zu, 2007] X.T. Zu, S. Zhu, L.M. Wang and R.C. Ewing, "**Enhancement of paramagnetic defects in yttria stabilized zirconia implanted by Cs ion irradiation**", *Journal of Alloys and Compounds*, 429, (2007), 25-28.

[Zu, 2012] X.T. Zu, K. Sun, M. Atzmon, L.M. Wang, L.P. You, F.R. Wan, J.T. Busby, G.S. Was and R.B. Adamson, "**Effect of proton and Ne irradiation on the microstructure of zircaloy-4**", *Philosophical Magazine*, 85, (2012), 649-659.

[ZUZEK, 1990] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, F.D. Manchester, "**The H-Zr system**", *Bulletin of alloy phase diagrams*, 11, (1990), 385.

# **Annexes**

## **Annexe 1 : Protocole de polissage des échantillons**

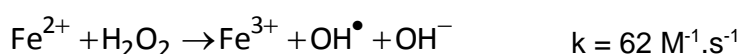
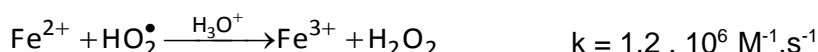
Les échantillons sont polis avant essais de corrosion. Le polissage rend les analyses de surface et de microscopie plus simples et de meilleures qualités.

- Les échantillons sont collés côte à côte sur un plot de polissage à l'aide d'un ruban adhésif double face. Le plot de polissage a un diamètre de 50 mm et permet de polir de 2 à 4 échantillons en même temps. Le polissage commence par l'utilisation de papiers SiC, posés sur une plaque motorisée, de granulométries 1200, 2400 et 4000. Après 30 secondes dans un sens, jusqu'à l'obtention d'une surface uniforme, l'échantillon est tourné de 90° puis de nouveau polis 30 secondes jusqu'à l'obtention d'une surface uniforme et passé au disque SiC suivant jusqu'au disque de granulométrie 4000. Il est nécessaire de nettoyer les échantillons entre l'utilisation de chaque disque à l'eau et à l'éthanol puis les sécher à l'air comprimé. Ensuite, il faut passer aux suspensions diamantées sur des draps avec dans l'ordre :
  - Suspension diamantée 6  $\mu\text{m}$  sur un drap D1.
  - Suspension diamantée 3  $\mu\text{m}$  sur un drap D1.
  - Suspension diamantée 1  $\mu\text{m}$  sur un drap SAT.
  - Suspension diamantée  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  sur un drap SAT.

Les échantillons doivent rester également une trentaine de secondes dans un sens puis les tourner à 90° et polir de nouveau 30 secondes pour chacune de ces étapes. Nous devons vérifier par microscopie optique, entre chaque disque, que la quasi-totalité des rayures du disque précédent ont disparues. Une fois le polissage terminé, le plot est laissé dans de l'acétone toute une nuit puis, le lendemain, les échantillons sont décollés et nettoyés par ultrason dans l'acétone et l'éthanol.

## Annexe 2 : Mesure du débit de dose dans la cellule de radiolyse

Le principe de la dosimétrie de Fricke [Fricke, 1966] est basé sur la transformation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  sous rayonnement. La solution contient du sulfate ferreux  $[\text{FeSO}_4]$  à pH=0,4 aérée. Les réactions qui génèrent le  $\text{Fe}^{3+}$  sont les suivantes [Auclair, 2001] :



La concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  en solution est ensuite déterminée par spectrophotométrie d'absorption UV à 304 nm après l'irradiation de la solution. La concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  est mesurée suivant la loi de Beer-Lambert :

$$DO_{304}(\text{Abs}) = \varepsilon_{304} \times \ell \times C$$

Avec  $DO_{304}$  la densité optique (ou absorbance),  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire du  $\text{Fe}^{3+}$  à cette longueur d'onde ( $2200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ),  $\ell$  le trajet optique (suivi par la lumière dans la solution) en cm et,  $C$  la concentration de l'espèce qui absorbe, en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La dose absorbée ( $D$  en Gy) lors d'une irradiation est ensuite mesurée suivant la loi de Fricke :

$$D = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{G(\text{Fe}^{3+})}$$

Avec  $D$ , la dose en Gy,  $[\text{Fe}^{3+}]$ , la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  et  $G(\text{Fe}^{3+})$ , le rendement en  $\text{Fe}^{3+}$  lors de l'irradiation ( $16,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  avec un TEL de  $0,2 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ ).

Pour notre mesure, 10 pulses de 10 ns ont été envoyés sur une cellule de  $10 \times 10 \text{ mm}$ . La dose mesurée était de 2,1 Gy. Nous obtenons donc, avec 30 pulses de 10 ns par seconde, un débit de dose de  $65 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$  dans la cellule lors des expérimentations.

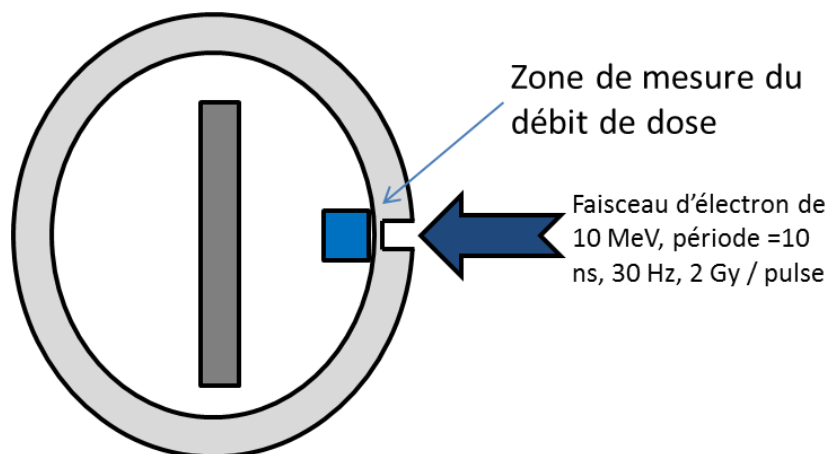


Figure A.1 : Schéma de l'autoclave ainsi que de la zone de mesure du débit de dose avant les expériences.

### Annexe 3 : Traitement des données SIMS

Les données brutes provenant des expériences SIMS subissent de nombreux traitements mathématiques pour obtenir les profils présentés dans ce manuscrit de thèse.

Tout d'abord, le signal en  $^{18}\text{O}$  et en D a été mesuré avec le multiplicateur d'électrons alors que d'autres espèces comme le  $^{16}\text{O}$  ont été mesurées avec la cage de Faraday. Pour comparer le signal en  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ , il faut modifier le signal en  $^{18}\text{O}$  comme s'il avait été mesuré avec la cage de Faraday. La formule qui permet la conversion est la suivante :

$$I_{18\text{O}(\text{réel})} = \frac{I}{Y(EM)} \cdot \frac{I_{18\text{O}(\text{mesurée})}}{1 - \frac{I_{18\text{O}(\text{mesurée})}}{GR} * \tau}$$

Avec  $I_{18\text{O}(\text{réel})}$  l'intensité en  $^{18}\text{O}$  réelle comme si l'espèce avait été mesurée par la cage de Faraday,  $Y(EM)$ , le rendement du multiplicateur d'électrons,  $I_{18\text{O}(\text{mesurée})}$  l'intensité en  $^{18}\text{O}$  mesurée par le multiplicateur d'électrons et  $\tau$  le temps mort entre deux analyses.

$$GR = \frac{\text{surface\_analysée}}{\text{surface\_balayée}}$$

Par ce biais, les intensités des espèces d'intérêt comme le  $^{16}\text{O}$  et le  $^{18}\text{O}$  peuvent être comparées entre elles.

Ensuite, ( $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ ) est normalisé à  $10^7$  cps et un facteur de normalisation est fixé afin que les résultats puissent être comparables d'une expérience à l'autre car le rendement en ions secondaires est fortement dépendant de l'état de surface de l'échantillon et de la conductivité électrique de la couche.

Ensuite, nous enlevons du signal en  $^{18}\text{O}$  le  $^{18}\text{O}$  présent naturellement dans l'échantillon. Cette quantité correspond au signal en  $^{16}\text{O}/(500)$ . Par la suite, nous normalisons l'intensité en  $^{18}\text{O}$  avec le facteur fixé précédemment.

Puis, les expositions isotopiques étant réalisées à 20% en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , l'intensité en  $^{18}\text{O}$  est multipliée par 5. Quant à elle, l'intensité en D est multipliée par 5/4.

Pour finir, la fraction en  $^{18}\text{O}/(^{18}\text{O}+^{16}\text{O})$  peut être tracée pour décrire la fraction en  $\text{O}^{18}$  dans la couche d'oxyde par rapport à l'oxygène total.

La profondeur analysée est déduite des épaisseurs d'oxydes mesurées par prise de masse et/ou MEB et/ou MET. L'interface métal / oxyde est fixé lorsque l'intensité en  $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$  a diminué de moitié. Ainsi, une vitesse d'abrasion dans la couche d'oxyde peut être fixée. Cependant, la vitesse d'abrasion dans le métal est différente. Pour se recalculer, la profondeur du cratère est mesurée par profilométrie après chaque analyse. De cette profondeur, nous pouvons en déduire la vitesse d'abrasion dans le métal.

#### Calcul du rapport des flux de diffusion

Nous estimons dans ce cas que la quantité d'oxygène 18 absorbée dans la couche d'oxyde est proportionnelle à l'intégrale sous la courbe des profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  après application des corrections ci-dessus. Nous obtenons donc les formules suivantes :

$$\int_0^x I_{18\text{O}} dx \propto \langle J_{18\text{O}} \rangle \times \Delta t_{\text{exposition}}$$



$$\frac{\int_0^x I_{18O-irradié} dx}{\int_0^x I_{18O-référence} dx} = \frac{\langle J_{18O} \rangle_{-irradié}}{\langle J_{18O} \rangle_{-référence}}$$

Avec  $\langle J_{18O} \rangle_{-irradié}$  et  $\langle J_{18O} \rangle_{-référence}$  les flux de diffusion moyens durant l'exposition isotopique dans la couche d'oxyde référence et dans la couche d'oxyde irradiée ou formée sur l'échantillon irradié. Le flux de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde étant proportionnel à la vitesse d'oxydation, le rapport des flux de diffusion dans la couche d'oxyde irradiée et référence nous renseigne sur un facteur d'accélération de la vitesse d'oxydation de l'échantillon irradié comparativement à celle de l'échantillon référence.

### Calcul du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde

Si nous considérons la diffusion de l'oxygène 18, lors des expositions isotopiques de 24h, comme la diffusion d'une espèce dans un solide semi-infini, la solution de la seconde loi de Fick est donnée par l'équation suivante [Tupin, 2015] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Rightarrow c - c_0 = (c_s - c_0) \left( 1 - \operatorname{Erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right)$$

Avec  $D_a$  le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène 18,  $c_0$ , la concentration naturelle en  $^{18}\text{O}$  et  $c_s$ , la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$ .

Avec l'utilisation du logiciel Kaleidagraph, les courbes expérimentales peuvent être simulées avec l'équation précédente comme l'illustre la figure A.2.

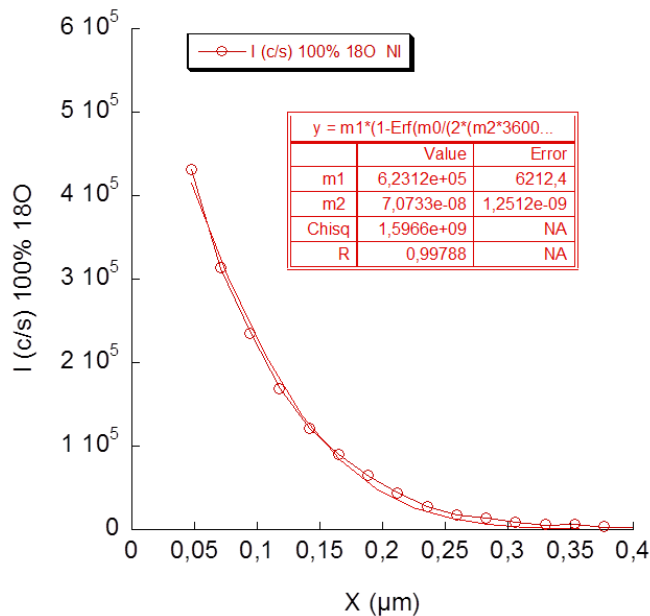


Figure A.2 : Profil de diffusion de  $^{18}\text{O}$  après 24h d'exposition isotopique dans une couche d'oxyde formée sur l'alliage Zy4 référence ainsi que sa courbe de tendance en utilisant l'équation ci-dessus.

Après avoir tracé les courbes de tendance des équations,  $m_2$  représente le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde et  $m_1$  est proportionnel à la concentration superficielle en  $^{18}\text{O}$ .

## Annexe 4 : Préparation des échantillons pour la $\mu$ -DRX

Deux lamelles de 2 mm de large sont collées face contre face avec de la résine araldite et insérées dans un tube en cuivre de 2 mm de diamètre intérieur rempli de cette même résine. Puis, le tube en cuivre est découpé en « pastilles » de 1,5 mm d'épaisseur. Les pastilles sont ensuite de nouveau enrobées sur un plus gros support puis polies comme décrit dans l'annexe 1. Cependant, pour préserver la couche d'oxyde, l'échantillon est poli à la normale d'une des couches d'oxyde pour la préserver. Il ne faut pas tourner l'échantillon pendant les étapes de polissage. Pour finir, le support est découpé à la scie et les échantillons sont démoulés avec des pinces. (Attention, les échantillons peuvent s'éjecter rapidement il faut donc les démouler dans un bécher protégé avec du papier). Une photo d'un échantillon après polissage est disponible sur la figure A.3.

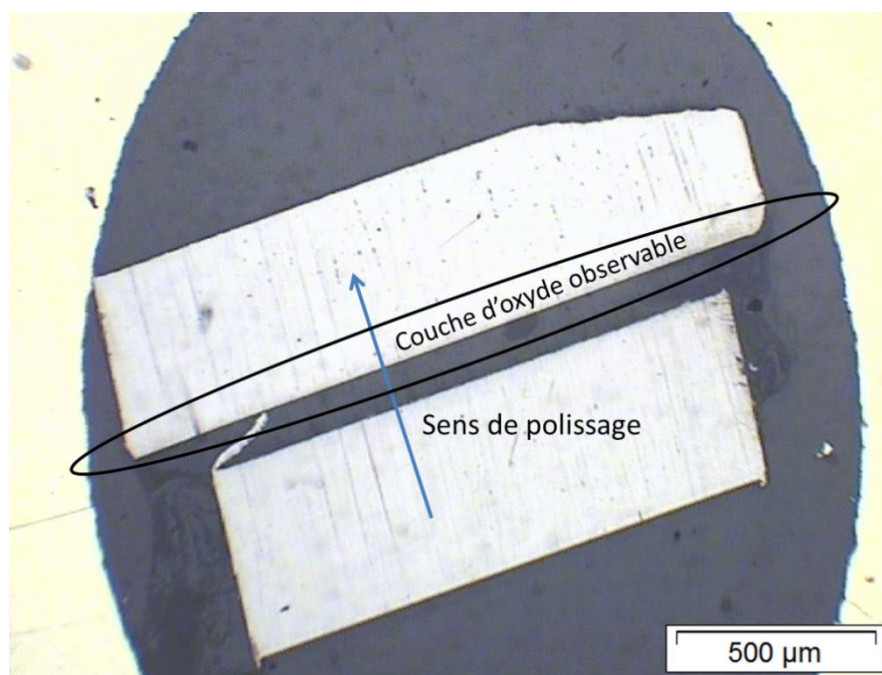


Figure A.3 : image optique d'un échantillon analysé en  $\mu$ -DRX synchrotron



NNT : 2015 EMSE 0806

Romain VERLET

**Influence of irradiation and radiolysis on the corrosion rates and mechanisms of zirconium alloys**

**Speciality:** Science and Materials Engineering

**Keywords :** Corrosion, Zirconium, Irradiation, Ions, Electrons, Metal, Zirconia, Radiolysis, isotopes tracers, SIMS, TEM, Raman,  $\mu$ -XRD.

**Abstract :**

The nuclear fuel of pressurized water reactors (PWR) in the form of uranium oxide  $\text{UO}_2$  pellets (or  $\text{MO}_x$ ) is confined in a zirconium alloy cladding. This cladding is very important because it represents the first containment barrier against the release of fission products generated by the nuclear reaction to the external environment. Corrosion by the primary medium of zirconium alloys, particularly the Zircaloy-4, is one of the factors limiting the reactor residence time of the fuel rods ( $\text{UO}_2$  pellets + cladding). To optimize core management and to extend the lifetime of the fuel rods in reactor, new alloys based on zirconium-niobium ( $\text{M5}^\circ$ ) have been developed. However, the corrosion mechanisms of these are not completely understood because of the complexity of these materials, corrosion environment and the presence of radiation from the nuclear fuel. Therefore, this thesis specifically addresses the effects of radiolysis and defects induced by irradiation with ions in the matrix metal and the oxide layer on the corrosion rate of Zircaloy-4 and  $\text{M5}^\circ$ . The goal is to separate the influence of radiation damage to the metal, that relating to defects created in the oxide and that linked to radiolysis of the primary medium on the oxidation rate of zirconium alloys in reactor.

- 1) Regarding effect of irradiation of the metal on the oxidation rate:  $\langle a \rangle$  type dislocation loops appear and increase the oxidation rate of the two alloys. For  $\text{M5}^\circ$ , in addition to the first effect, a precipitation of fine needles of niobium reduced the solid solution of niobium concentration in the metal and ultimately in the oxide, which strongly reduces the oxidation rate of the alloy.
- 2) Regarding the effect of irradiation of the oxide layer on the oxidation rate: defects generated by the nuclear cascades in the oxide increase the oxidation rate of the two materials. For  $\text{M5}^\circ$ , germination of niobium enriched zones in irradiated oxide also causes a decrease of the niobium concentration in solid solution in the oxide, which once again, reduced the oxidation rate of this alloy.
- 3) Regarding the effect of water radiolysis: We did not identify any significant effect of radiolysis on corrosion of the alloys under our experimental conditions.

NNT : 2015 EMSE 0806

Romain VERLET

**Influence de l'irradiation et de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion  
des alliages de zirconium**

Spécialité: Sciences et génie des matériaux

**Mots clefs** : Corrosion, Zirconium, Irradiation, Ions, Electrons, Métal, Zircône, Radiolyse, Expositions isotopiques, SIMS, MET, Raman,  $\mu$ -DRX.

**Résumé :**

Le combustible nucléaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP), sous forme de pastilles d'oxyde d'uranium  $UO_2$  (ou  $MO_x$ ), est confiné dans un gainage en alliage de zirconium. Ce gainage est très important car il représente la première barrière de confinement contre la dissémination des produits de fission, générés par la réaction nucléaire, vers le milieu extérieur. La corrosion par le milieu primaire des alliages de zirconium, en particulier l'alliage Zircaloy-4, est un des facteurs limitant le temps de séjour en réacteur des crayons combustibles (pastilles  $UO_2$  + gainage). Afin de permettre aux exploitants de centrales d'optimiser la gestion des cœurs et de prolonger la durée de vie des crayons combustibles en réacteur, de nouveaux alliages à base de zirconium-niobium ( $M5^{\circ}$ ) ont été développés. Or, les mécanismes de corrosion de ces derniers ne sont, en l'état, pas complètement élucidés du fait notamment de la complexité de ces matériaux, de l'environnement de corrosion et de la présence de l'irradiation venant du combustible nucléaire. De ce fait, cette thèse porte spécifiquement sur l'effet de la radiolyse et des défauts induits par l'irradiation aux ions dans la matrice métallique et dans la couche d'oxyde sur la vitesse de corrosion de l'alliage Zircaloy-4 et  $M5^{\circ}$ . L'objectif est de déconvoluer la part de l'influence des dommages d'irradiation subis par la matrice métallique, de celle relative aux défauts créés dans l'oxyde et de celle liée à la radiolyse du milieu primaire sur la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium en réacteur.

- 4) Concernant l'effet de l'irradiation de la matrice métallique sur la vitesse d'oxydation : des boucles de dislocation de type  $\langle a \rangle$  apparaissent et entraînent une augmentation de la vitesse d'oxydation des deux alliages. Pour le  $M5^{\circ}$ , en plus de ce premier effet, une précipitation d'aiguilles fines de niobium diminue la concentration en niobium en solution solide dans la matrice métallique et *in fine* dans l'oxyde, ce qui réduit fortement la vitesse d'oxydation de l'alliage.
- 5) Concernant l'effet de l'irradiation de la couche d'oxyde sur la vitesse d'oxydation : les défauts générés par les cascades de déplacement dans l'oxyde augmentent la vitesse d'oxydation des matériaux. Pour le  $M5^{\circ}$ , la germination de zones enrichies en niobium par irradiation de l'oxyde entraîne une également diminution de la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde, ce qui réduit une nouvelle fois, la vitesse d'oxydation de cet alliage.
- 6) Concernant l'effet de la radiolyse de l'eau : nous n'avons pas relevé d'effet considérable de la radiolyse sur la corrosion de l'alliage Zy4 ou  $M5^{\circ}$  dans nos conditions expérimentales.